

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

J. G. Gentele's
Lehrbuch der Farbenfabrikation.

Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung der im Handel vorkommenden Malerfarben.

Zum Gebrauch für

Farben-, Tusch- und Tapetenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kauf-
leute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten.

Dritte umgearb. u. stark verm. Aufl., herausgeg. von

Dr. A. Buntrock.

Erster Band **Die Erdfarben.**

Mit 102 in den Text eingedruckten Abbild. Preis geheftet M. 5,—.



In der Fabrikation der Erd- und Mineralfarben vollziehen sich die Umwälzungen viel langsamer, als in anderen Industrien. Daraus wird erklärlich, daß eine umfassende Neubearbeitung des altbewährten Genteleschen Lehrbuches erst nach beinahe 25 Jahren notwendig wurde. Diese Neubearbeitung hat in erster Linie die maschinellen Fortschritte ins Auge gefaßt, und wenn naturlicherweise auf dem Gebiete der Erdfarben keine neuen Vertreter dieser Farbengruppe hinzukommen konnten, so waren doch mehrere Vervollkommnungen ihrer Gewinnungen zu verzeichnen. Den Kern dieser neuen Auflage bildet die zweite Auflage des Lehrbuches der Farbenfabrikation, welche eine Fülle von praktischen Erfahrungen enthält.

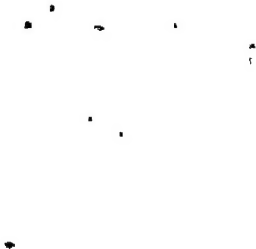
Das Buch ist für alle bestimmt, die für die Fabrikation der Erdfarben Interesse besitzen, einerseits diejenigen, die sich mit der Darstellung befassen, wie Chemiker und Farbenfabrikanten, Bergwerke und verwandte Gebiete einbegriffen, oder die Maschinen hierzu bauen, wie Techniker, Ingenieure und Maschinenfabriken, wie auch die, welche die Erdfarben verbrauchen und denen die Kenntnis ihrer Zusammensetzung von Nutzen sein könnte.

Verlangen Sie ausführlichen Prospekt kostenlos.

Die Chemie

der

Natürlichen Farbstoffe



Die Chemie
der
natürlichen Farbstoffe

Von
Dr. Hans Rupe
a. o. Professor an der Universität Basel

Zweiter Teil

(Zugleich als fünften Bandes vierte Gruppe von Holley-Engler's
Handbuch der chemischen Technologie)

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1909

1783

547.85

NO. 1

Alle Rechte, namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen,
vorbehalten.

Vorwort.

In den acht Jahren seit dem Erscheinen meines Buches über die die der natürlichen Farbstoffe ist auf diesem Gebiete so intensiv und reich gearbeitet worden, wie nie zuvor. Von sämtlichen wichtigen gelben Stoffen aus der Flavonreihe ist die Synthese durchgeführt, die Kon-
tion der Farbstoffe des Rothholzes und des Blauholzes ist fast voll-
ig aufgeklärt, von vielen anderen interessanten Arbeiten nicht zu reden.
Das Material hat sich insolgedessen so angehäuft, daß es für den-
en, der sich auf diesem Gebiete auf dem laufenden halten will, kaum
zu übersehen ist.

Ich habe deswegen einem Wunsche der Verlagsbuchhandlung Folge ge-
1 und die seither erschienenen wichtigeren Arbeiten zu einem besonderen
vereint, der den früheren weiterführen und ergänzen soll. Es
'int deshalb gerechtfertigt, diesen Teil, trotzdem der erste nicht aus-
lich als erster Teil bezeichnet war, als zweiten Teil erscheinen
assen. In diesem fanden auch diejenigen Pflanzenfarbstoffe Platz,
m ersten Teil nicht oder nicht ausführlich genug berücksichtigt worden
(wie z. B. Ellagsäure, Chrysophansäure). Im übrigen gilt
den zweiten Teil, was schon für den ersten maßgebend war, es
en nur solche natürliche Farbstoffe berücksichtigt, welche wirklich
inde sind, gebeizte oder ungebeizte Zeuge dauernd anzufärben, sei
daß sie einst in der Färberei verwandt wurden oder noch gebraucht
en, sei es, daß sie mit solchen in einem nahen Zusammenhang
1 Man findet in der Literatur häufig aus Pflanzen gewonnene
stanzen als Farbstoffe beschrieben, obgleich mit keinem Worte angegeben
b diese Verbindungen wirklich färben. Der Umstand, daß sie gefärbt
rechtfertigt die Bezeichnung Farbstoff noch lange nicht; wer einen
n Körper beschreibt, sollte sich die kleine Mühe nicht verdrießen lassen,
Verhalten gegenüber gebeizter und ungebeizter Wolle zu untersuchen.
Bei der Abfassung des zweiten Teiles hatte ich mich der dankens-
n Mitarbeiterschaft der Herren Dr. J. Demant und Dr. H. Blum,
in der Fabrique des Produits Chimiques Thann et

Mulhouse zu erfreuen. Herr Demant hat mit mir das Kapitel Brasilin und Hamatogilin bearbeitet, während die Mitarbeiterin des Herrn Blum die Abschnitte Guaiacolon, Apigenin, Synthese in der Flavonreihe und einen Teil des Kapitels Catechin sowie die Ellagsäure betrifft.

Freundliche Auskünfte verdanken wir den Herren Prof. Graet (Frankfurt a. M.), Prof. Herzig (Wien), Prof. v. Kostanec (Bern), Prof. Kiehl (Basel), Prof. Koelting (Mulhausen) u. G. Perkin (Leeds), S. W. Perkin, (Manchester), Prof. Sen (Basel), letzterer war so freundlich, mir botanische Fragen zu beantworten. Zu besonderem Danke bin ich Herrn Prof. Oesterle (Bern) verpflichtet, der das Manuskript der Abschnitte Farbstoffe des Rhubarbers und Chrysophansäure durchsah. Herrn Dr. H. Altenburg danke ich für Hilfe beim Lesen der Korrekturen, ferner ihm und Herrn cand. phil. B. Häußle für die Anfertigung des Registers.

Die Literatur ist bis Ende März 1908 voll berücksichtigt, von da an konnten nur noch vereinzelte Arbeiten aufgenommen werden.

Basel, im Januar 1909.

H. Rupe.

Inhaltsverzeichnis.

ort	Seite V
Inhaltsverzeichnis	VII
Klasse der Pyronreihe	1
Gruppe des Anthons	1
Euganthion 1, Euganthinsäure und Anhydroeuganthinsäure 2, Eigenschaften der Euganthinsäure 4, Ester 5, Acetyl- und Benzoylderivate 6, Datscetin 7, Farbstoffe aus den Beeren von Rhamnus cathartica 8, Rhamnocitrin 8	
Farbstoffe der Flavonreihe	10
Farbstoff des Petersilienkrautes, Apigenin 10, Aptin 10, Zucker des Apigins 14, Apiose 15, Farbstoff der Blätter von Robinia pseud-acacia, Acacetin 17, Farbstoff aus Lotus arabicus 17, Lotusin 18, Isoflavin 18	
Flavonolfarbstoffe	21
Kämpferol 21, Galanginderivate 22, Farbstoff der Blüten von Delphinium consolida 23, Gelber Farbstoff aus Indigo 25, Kämpferol 25, Kämpferitrin 26, Robinin 27, Farbstoff von Prunus spinosa 29, Scutellaria altissima 29, Scutellarin 29, Quercetinglykoside, Quercitrin, Violaquercetin, Myricolorin 31, Farbstoff der Blätter der Bärentraube 32, Farbstoff der Blätter von Haematoxylon campechianum 32, der Thujablätter 33, Thujin 33, Thujetin, Thujigenin 34, Konstitution des Rhamnetins und Rhamnazins 34, Morin 36, Myricetin 37.	
Farbstoffe, welche den Flavonen nahe stehen, deren Konstitution aber noch nicht sicher bekannt ist	40
Farbstoff der Baumwollblüten, Gossypetin 40, Saponarin und Vitexin 42, Rhamnolutin 46, Rhamnochrysin, β -Rhamnocitrin 47, Rhamnonigrin 48, der japanische Farbstoff Futugi 49	
Allgemeines über Flavone	51
Einige allgemeine Eigenschaften der Flavonabkömmlinge 51, Daphnetin 52, Oxime der Flavonone 54, Konstitutionsformeln der Flavonfarbstoffe 54, Die färbenden Eigenschaften der Flavonfarbstoffe 56.	
Synthesen in der Flavonreihe	59
Synthese des Chrysin 61, Synthese des Apigenins 62, Synthese des Luteolins 65, Synthese von Flavonolderivaten 68, Synthese des Fisetins 69, Synthese des Kämpferols 71, Synthese des Galangins 73, Synthese des Quercetins 74, Synthese des Morins 75	
Farbstoffe, die sich vom Chalkon ableiten	77
Farbstoff der Blüten von Butea frondosa 77, Butin 77, Butein 78	

- VIII Abkömmlinge des Cumarans
 Catechu 81, Catechin 81, Derivate 83, Oxydation 84, Konstitution 85,
 Catechin und Formaldehyd 89, Zweites Catechin aus Gambircatechu 89,
 Catechin aus Acaciacatechu 90, Cyanomacurin 92, Konstitution des
 Cyanomacurins 94
- IX Orseille
 Erythrin 96.
- X. Farbstoffe der Indenreihe
 Carminsäure 97, Cochenillesäure 98, Carminonverbindungen 101, Formel
 der Carminsäure 105
- XI. Farbstoffe der Anthracenreihe
 Methyläther einiger Oryanthrachinone 106, Chrysothansäure 108,
 Chrysotharin 110, Darstellung der Chrysothansäure 111, Chrysothanol
 113, Acidylberivate 113, Äther 114, Konstitution der Chrysothansäure
 116, Färbende Eigenschaften 116, Farbstoffe der Morindaarten 119,
 Morindon und Morindin 119, Zucker des Morindins 123, Morindon
 125, Färbende Eigenschaften des Morindons 126, Neuer Körper aus
 Morinda citrifolia 127, Albin und Aloemobine, Rhein usw 129,
 Darstellung der Emobine 129, Eigenschaften der Emobine 131, 134,
 Konstitution des Aloemobins 132, Konstitution des Frangulins 133,
 Benzoylberivate 136, Aloemobin aus Aloetinsäure 136, Reduktions-
 produkte von Aloe- und Frangulaemobin 138, Konstitution des Albins
 141, Oxydation von Albin 142, Rhein 143, Gehaltsbestimmung von
 Aloedrogen 144
- XII. Indigo
 Eine neue Indigo liefernde Pflanze 145, Gara 145, Indican 146,
 Indogylbraun 149, Zucker des Indicans 149, Oxydationsprodukt des
 Indigotins 150, Indatin 151.
- XIII. Berberin
 Perkins Formel 151, Formeln von Freund und Cadamer 152,
 Berberinal 153, Dihydroberberin 153, Tetrahydroberberin 155,
 Quantitative Bestimmung des Berberins 157
- XIV. Ellagsäure
 Vorkommen, Darstellung 158, Bildungsweisen 160, Eigenschaften 163,
 Acidylberivate 164, Färbende Eigenschaften 164, Salze 165, Äthyl-
 derivate 166, Konstitution 167, Aufspaltung durch Äthylierung 169,
 Cateellagsäure 171, Metaellagsäure 172, Flavellagsäure 172.
- XV. Farbstoffe des Rothholzes und Blauholzes
 Brasilin und Hämatoglylin 173, Abbau dieser 173, Synthese des 3-Oxy-
 chromons 174, Formel von Feuerstein und Kostanecki 175, Oxy-
 dation des Trimethylbrasilins 176, Synthese der Methylresorcinnel-
 säure 177, Brasilinformel von Gilbody, Perkin und Yates 178,
 Formeln von Feuerstein und Kostanecki 179, Acetylberivate 180,
 Oxydation des Trimethylbrasilins 180, Formeln von Herzog
 Pollak 183, Metahemipinsäure, Bildung nach Kostanecki und
 Lampe 183, β -Trimethylbrasilin 184, Oxydation des Brasilintri-
 methyläthers 184, Ruffindanderivate 186, Brasilin 188, Rapphialin aus
 Tetramethylhämatoglylin 189, Formel von Kostanecki und Lampe
 190, Oxydation des Trimethylbrasilins mit Salpetersäure 190,
 Perkins Oxydationsprodukte des Trimethylbrasilins 192, Formel
 des Trimethylbrasilins und Anhydrottrimethylbrasilins nach Perkin
 193, Trimethylbrasilin und Hydroxyamin 194, Einwirkung von

Phenylhydrazin 195, Formel der Umwandlungsprodukte 198, Formeln von Herzog und Pollak und von Pfeiffer 198, Formel von W. & Peikin und Robinson 201, 203, 205, Oxydation mit Salpetersäure 206, Optisches Drehungsvermögen 206, Konstitution und Synthesen von Braslinspaltungsprodukten sowie von Körpern, die dem Braslin nahe verwandt sein dürften 206, Synthese der Anhydrobraslinsäure 207, des Dihydrobraslinsäurelactons 208, der Braslinsäure 209, Zur Konstitution des Braslins und Hamatogylins 210, Methylderivate des Braslins 211, Säuren aus Braslin 212, Acetylderivate 212, Säureadditionsprodukte 213, Methylderivate des Hamatogylins 214, Acetylderivate 214, Säuren aus Hamatogylins 215, Darstellung von Hamatein 215, Blauholz 215, Patente 215, Isohamatein 216	
XVI. Farbstoffe von unbekannter Konstitution	217
Orlean	217
Virgin 217, Reduktion des Virgins 217.	
Curcumin	218
Santalin	219
Rottlerin	219
Darstellung 219, Aufspaltung 220	
Quercetagenin	220
Die Farbstoffe des grünen Ebenholzes	221
Gycoecarin 221, 222, Jacarandin 223, Färbende Eigenschaften 224.	
Farbstoff der Purpurschnecken	224
Frühere Untersuchungen 225, Gewinnung nach Friedländer 226, Eigenschaften 227	
Nachtrag	229
Druckfehlerberichtigung	230
Register	281

■

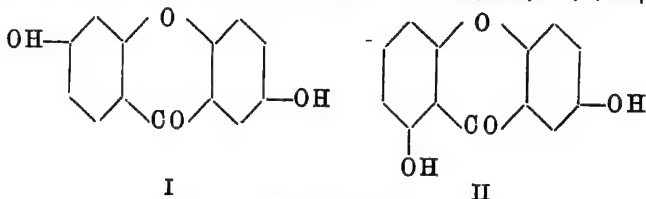
●

Farbstoffe der Pyronreihe.

I. Gruppe des Xanthon.

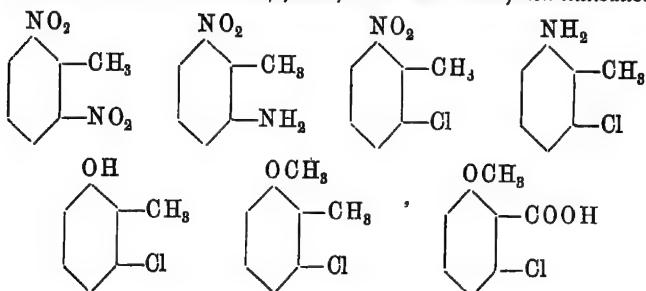
Euxanthon.

Während Gräbe¹⁾ für das Euxanthon, den Farbstoff des Indisch-Gelb (Bd. I, S. 4), die Formel (I) beilrwortet hatte, als eines 2,6-Dioxyxanthon (I), faßte Kostanecki²⁾ das Euxanthon als 2,8-Dioxyxanthon (II) auf



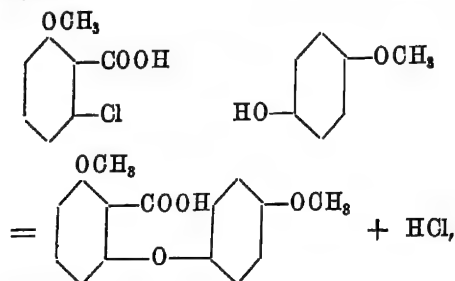
Die Konstitution (II) durch eine einwandfreie Synthese des Euxanthon zu beweisen, gelingt F. Ullmann und R. Panchaud³⁾. 2,6-Dinitrotoluol wird reduziert, aus dem erhaltenen Nitroamidotoluol wird nach der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, hierauf die andere Nitrogruppe zu dem Amin reduziert und durch Diazotieren und Verfochen durch Hydroxyl ersetzt. Diese Hydroxylgruppe wird methyliert und das entstehende 1-Chlor-6-methoxytoluol zur entsprechenden Benzoesäure oxybiert.

Nachstehende Formeln veranschaulichen die eben erwähnten Umwandlungen:

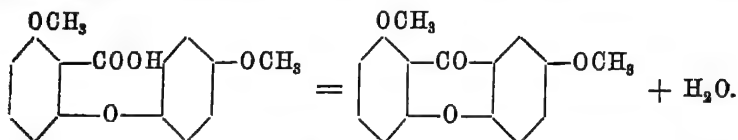


¹⁾ Bgl. Bd I, S. 7. — ²⁾ Ber d. deutsch Chem Ges. 25, 1648; 26, 71 (1892).
— ³⁾ Ann. Chem. 350, 108.

Die Konstitution der 6-Methoxy-2-chlorbenzoesäure ist hiermit unzweideutig gegeben. Kondensiert man sie nach Ullmanns¹⁾ Methode mit Monomethylhydrochinon unter Zuhilfenahme von Kupferpulver als Katalysator, so erhält man Dimethoxyphenylsalicylsäure,



welche mit konzentrierter Schwefelsäure in Euxanthondimethyläther umgewandelt wird:

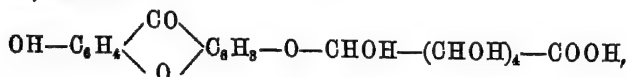


Dieser ist mit dem aus Indisch-Gelb erhaltenen Methyläther identisch.

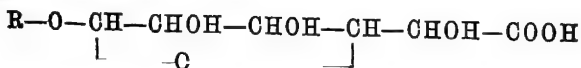
Mit Aluminiumchlorid in Benzollösung wird das Dimethyleuxanthon demethyliert. Das daraus gewonnene Euxanthon kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 235°, identisch mit dem Naturprodukt. Auch ein Gemisch des natürlichen und künstlichen Produktes schmolz bei derselben Temperatur.

Euxanthinsäure und Anhydroeuxanthinsäure.

Aus den Arbeiten von v. Baeyer²⁾ und Spiegel³⁾ ging hervor, daß die Euxanthinsäure zu den „gepaarten Glykuronsäuren“ gehört. Gräbe⁴⁾ nahm in dieser Verbindung folgende Verknüpfung des Euxanthons und der Glykuronsäure an:



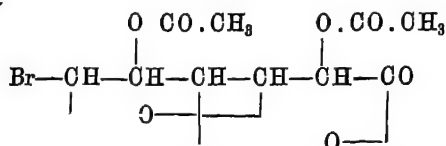
d. h. eine Hydroxylgruppe des Dioxyxanthons hat sich an die Aldehydgruppe der Glykuronsäure angelagert. E. Fischer und Piloty⁵⁾ haben entsprechend dem Bau der synthetischen Glykoside eine glykosidartige Formulierung vorgeschlagen:



¹⁾ Ber. 37, 853; 38, 2111 u. 2120 — ²⁾ Ann. Chem. 155, 257. — ³⁾ Ber. 15, 1964. — ⁴⁾ Ann. Chem. 254, 278 — ⁵⁾ Ber. 24, 524.

Zur selben Ansicht gelangen E. Neuberg und Neimann¹⁾, welchen die Synthese der Euxanthinsäure gelingt.

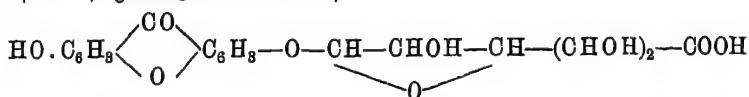
Sie gehen vom Diacetylbromglykuronsäurelaktone aus, welches sich aus scharf getrocknetem Glykuronsäurelaktone und Acetylbroxid bildet und folgende Konstitution besitzt



Dieses Laktone vereinigt sich in absolut-methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Kaliummethylat mit Euxanthone unter Abscheidung von Bromkalium. Die filtrierte Lösung, zum dünnen Sirup eingedampft, scheidet durch Kohlensäure eine Gallerte ab, bestehend aus Isoeuxanthinsäure, während aus der Mutterlauge auf Salzsäurezusatz Euxanthinsäure ausfällt, welche, zweimal aus 50proz. Alkohol umkristallisiert, sich als völlig identisch mit dem Naturprodukt erweist.

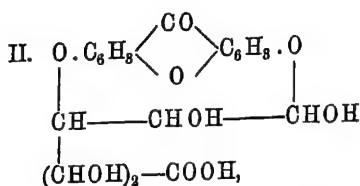
Bevorzugt Feststellung der Konstitution der um ein Molekül Wasser ärmeren Anhydroeuxanthinsäure befaßten sich Gräbe, Ubers und Seyer²⁾ mit den Salzen und Estern der Euxanthinsäure. Es zeigte sich hierbei, daß das Kalium-, Natrium-, Magnesium- und Bleisalz sich von der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ ableiten, während das Silber- und Kupfersalz sich von der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ ableiten, während die Ester nur zehn Sauerstoffatome besitzen und demgemäß als Derivate der Anhydroeuxanthinsäure aufzufassen sind. Der Gedanke, letztere Verbindung als ein Laktone zu betrachten, das innerhalb des Glukuronsäurerestes durch Wasserabspaltung entstanden ist, lag nahe. In diesem Falle ist die Carboxylgruppe nicht mehr imstande, Salze und Ester zu bilden, und es müßten dann im Silber- und Kupfersalz das Metallatom, in den Estern die Alkylgruppen an das zweite Hydroxyl des Euxanthons gebunden sein. Von dieser Überlegung ausgehend, versuchte Gräbe durch Spalten der Ester mit Wasser oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die Äther des Euxanthons zu erhalten. Es bildete sich aber stets nur Euxanthone selbst. Dieses und die Tatsache, daß Anhydroeuxanthinsäure sich ebenso rasch in Sodalösung auflöst wie Euxanthinsäure, spricht entschieden gegen die Laktonekonstitution der ersteren. Auch löst sich das Anhydride ebenso gut mit Alkohol und Salzsäuregas in der Kälte kristallisieren als der Körper $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$. Wäre nicht das Kaliumsalz $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{K}$ bis 200° beständig, so könnte man wieder zur einfachsten Euxanthinsäureformel $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ zurückkehren.

An Hand dieser Beobachtungen stellt Gräbe für die Anhydroeuxanthinsäure folgende Formelbilder auf



¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 44, 115 (1905). — ²⁾ Ann. Chem. 318, 15 (1901).

und



zwischen welchen er vorläufig noch nicht zu entscheiden wagt. Da in beiden das γ -Hydroxyl der Glukuronsäure bereits gebunden ist, erklärt sich der nicht laktomartige Charakter der Anhydroeuxanthinsäure einerseits und andererseits deren Unfähigkeit, durch weitere Wasserabspaltung ein solches Lakton zu liefern. Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, durch das Experiment einen Entscheid zu treffen. Die Bildung eines Dimethyläthers hätte z. B. Aufschluß darüber geben können, ob das Hydroxyl des Dioxanthons in der Anhydroeuxanthinsäure noch frei ist, aber es gelang nicht, auch mittels Methylsulfat einen solchen Körper zu erhalten.

Im folgenden finden sich nähere Angaben über die Eigenschaften von Euxanthinsäure, deren Anhydrid, Salze und Ester.

Der Schmelzpunkt der Euxanthinsäure liegt nicht bei 158° , sondern bei 162° . Man findet ihn deshalb leicht zu niedrig, weil bei raschem Erhitzen die Euxanthinsäure nicht schnell genug sich anhydridisieren kann, die angegebene Temperatur gibt demnach eigentlich für die Anhydrosäure — Euxanthinsäure ist stark linksdrehend. Eine sehr verdünnte wässrig-alkoholische Lösung gab den Wert $\alpha = -110^\circ$. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, wird sie beim Kochen von etwa 100 Tln davon aufgenommen. Bei längerem Sieben der Lösung wird diese gelatinös. Es ist überhaupt eine charakteristische Eigenschaft dieser Verbindung, sich häufig gelatinös auszufcheiden. Nach Erdmann fällt heiße Salzsäure aus einer erhitzten Lösung von Euxanthinsäure in starker Kalilauge diese letztere in amorpher halbflüssiger Form. Auch beim Ansäuern der während längerer Zeit mit einem starken Überschuß von ganz verdünnter Natronlauge geschüttelten Lösung erhält man sie in diesem Zustande. Die amorphe Modifikation geht nach und nach wieder in die kristallinische über. Man erkennt dies leicht an dem verschiedenen Verhalten der beiden Formen von Euxanthinsäure gegen Jodlösung. Amorphe Euxanthinsäure färbt sich mit Jod-Jodkaliumlösung blau, kristallinische bleibt ungefärbt. So wird frisch gefällte Säure — am besten aus heißer alkalischer Lösung — blau, die Farbe verschwindet aber sehr bald wieder mit dem Kristallinsichwerden des Niederschlages. Konzentrierte Jodlösungen geben nicht eine blaue, sondern eine rotbraune Jodeuxanthinsäure. Diese rotbraune gelatinöse Verbindung geht beim Waschen mit Wasser in die blaue über.

Salze der Euxanthinsäure Euxanthinsäures Kalium, $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_{11}\text{K} + \text{H}_2\text{O}$. Durch Auflösen der Säure in Kaliumcarbonat erhaltbar. Löst sich aus heißem Wasser, in dem es sehr reichlich löslich ist, leicht umkristallisieren. Bei 15° lösen 100 Tle Wasser nur 4,37 g des Salzes. Das Kry-

stallwasser entweicht erst bei 120° vollständig. Die wässrige Lösung des Salzes hat eine rein gelbe Farbe, durch Zusatz von etwas Kalilauge wird sie intensiv bräunlichgelb.

Euxanthinsaures Baryum, $\text{Ba}(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_{11})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$. Bildet sich aus dem von Erdmann¹⁾ beschriebenen Ammoniumsalz durch Fällen mit Chlorbaryum als gelatinöser gelber Niederschlag. In kochendem Wasser löslich, beim Erkalten scheidet es sich wieder gelatinös aus.

Euxanthinsaures Silber, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\text{Ag}$. Fällt man Lösungen von kry stallisiertem Kaliumsalz mit Silbernitrat, so erhält man stets die gleiche Silberverbindung, gleichgültig, ob heiß oder kalt gearbeitet wird. Es ist aber empfehlenswert, heiße Lösungen zu verwenden, da der Niederschlag sonst gelatinös ausfällt. Auch mit überschüssigem Silbernitrat bildet sich nur eine Monosilberverbindung. In heißem Wasser ziemlich löslich, beim Erkalten scheidet es sich gelatinös aus, ist aber in kaltem Wasser auch etwas löslich. Beim Erhitzen auf 100° verliert es nichts an Gewicht.

Euxanthinsäureester. Sämtliche Ester sind wie das Silber Salz Derivate der Anhydroeuxanthinsäure. Man kann sie aus jenem durch Einwirkung von Jodalkylen erhalten. Auch aus beiden Euxanthinsäuren mit Alkoholen und Chlorwasserstoff bilden sich dieselben Ester, aber nur wenn durch Kühlung jegliche Erwärmung vermieden wird. Arbeitet man ohne diese Vorsichtsmaßregel oder bei erhöhter Temperatur, so findet nur Aufspaltung der Euxanthinsäuren zu Euxanthon statt. Durch Alkalien werden diese Ester sehr leicht verseift. — Versuche, welche unternommen wurden, die dem Magnesiumsalz entsprechenden Dialkylester zu gewinnen, mißlangen. Fällt man die Lösung von Euxanthinsäure in genau 2 Mol. Ätznatron mit Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag, dessen Analyse ziemlich gut auf ein Disilbersalz stimmt. Mit Jodmethyl erhitzt, gab es aber nur den gewöhnlichen Monomethylester.

Euxanthinsaures Äthyl, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Schön gelb gefärbte Krystalle, Schmelzp. 198° . In heißem Wasser etwas löslich, beim raschen Erkalten wird die Lösung zuerst gelatinös, nach kurzer Zeit aber beginnt die Ausscheidung krystallinisch zu werden. In kaltem Bicarbonat unlöslich. Alkalicarbonate lösen den Ester nach einiger Zeit unter Verseifung. Alkalkalien verseifen rasch schon in der Kälte, aus den so erhaltenen Lösungen fällen Mineralsäuren die eigentliche Euxanthinsäure. Durch konzentrierte Schwefelsäure erfolgt Aufspaltung zu Euxanthon. Wasser wirkt in gleicher Weise, jedoch erst unter Druck bei 150 bis 160° .

Euxanthinsaures Methyl, $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_{10}\cdot\text{CH}_3$. Schmelzp. 218° . Eigenschaften und Verhalten wie beim Äthylester.

Jodverbindungen der Euxanthinsäureester. Diese Verbindungen entstehen leichter und sind viel beständiger als die Jodeuxanthinsäuren. Verdünnte Jodlösungen geben blaue, konzentrierte rotbraune Jodderivate, beide haben gelatinöse Beschaffenheit.

¹⁾ Journ f prakt Chem 38, 388 (1846).

Die blauen Iod-euxanthinsäureester bilden sich, wenn man die Ester und etwas Jod in wenig Alkohol löst und Wasser zufügt, zu viel Alkohol verhindert die Reaktion. Oder man übergießt den zerriebenen Ester mit Wasser und gibt etwas Jodlösung zu. Die kristallinischen Ester gehen hierbei in blau gefärbte, sehr voluminöse, gelatineartige Substanzen über. Schütteln beschleunigt die Jodaufnahme. Die Einwirkung hängt außerdem wesentlich von der Konzentration der Jodlösungen ab.

Behandelt man die Euxanthinsäureester mit Jod-Jodkaliumlösungen, welche mehr als 20 g Jod im Liter enthalten, so bilden sich rotbraune Verbindungen, welche gleichfalls gelatinös sind und sich beim Auswaschen mit Wasser blau färben.

Mit Bromwasser liefern die Euxanthinsäureester Bromsubstitutionsprodukte.

Acetyl- und Benzoyl-derivate der Euxanthinsäure. Läßt man auf Euxanthinsäure Acetylchlorid oder Natronlauge und Benzoylchlorid einwirken, so erhält man stets nur Derivate der Anhydroeuxanthinsäure, und zwar Gemische verschiedener Verbindungen, die sich nur schwer trennen lassen. Am leichtesten wurde eine Monacetylleuxanthinsäure, $C_{19}H_{15}O_{10} \cdot CO \cdot CH_3$, gewonnen aus beiden Euxanthinsäuren mit Acetylchlorid bei Wasserbadtemperatur. Die braune Flüssigkeit scheidet mit Wasser eine weiße Substanz aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bilden sich Tafeln vom Schmelzp. 241° . Da die Analysen ebenso auf ein Mono-, Di-, Tri- oder Tetraacetyl-derivat stimmen, wurde durch Verseifen mit Natriumcarbonat festgestellt, daß wirklich ein Monoacetyl-derivat vorliegt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170 bis 180° oder beim Behandeln mit 90 proz. Schwefelsäure findet vollständiger Zerfall zu Euxanthon statt, die Menge des letzteren stimmt ebenfalls mit der angegebenen Formel überein.

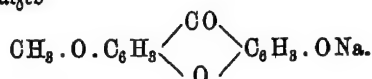
Tetraacetylleuxanthinsäureester, $C_{19}H_{11}O_{10} \begin{matrix} C_2H_5 \\ (CO \cdot CH_3)_4 \end{matrix}$, wurde erhalten durch längeres Stehenlassen von euxanthinsäurem Äthyl mit überschüssigem Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit Wasser. Aus Alkohol erhält man feine weiße Nadeln, Schmelzp. 216° . Wird von 90 proz. Schwefelsäure zu Euxanthon zerlegt.

Benzoyl-derivat, $C_{19}H_{15}O_{10}(CO \cdot C_6H_5)_2$. Euxanthinsäure wird mit 8 bis 9 Mol. Ägnatron in 10 proz. Lösung und überschüssigem Benzoylchlorid geschüttelt. Die sich abscheidende braune Substanz, mehrmals in Chloroform gelöst und mit Ligroin gefällt, gibt einen Körper vom Schmelzp. 194° . Konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Leitet sich von der Anhydroeuxanthinsäure ab und enthält fünf Benzoylreste. — Es sind also alle vier Hydroxyle benzoyliert, und außerdem hat das Carboxyl mit einem Benzoyl ein Anhydrid gebildet. Hierfür spricht das Ausfallen der Substanz aus der alkalischen Lösung. Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht nur Euxanthon, kein Benzoylleuxanthon.

Methyl-derivate des Euxanthons Von Gräbe und Abers¹⁾ wurde die Einwirkung des Methylsulfates auf Euxanthon — gelöst in verdünnter Natron-

¹⁾ Ann. Chem. 318, 365 (1901).

auge — untersucht. Auch bei Anwendung von mehr als 2 Mol. Methylsulfat bildet sich hauptsächlich nur der 7-Methyleurxanthonäther neben sehr wenig des Dimethyläthers. Der ausfallende gelblichweiße Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das genannte Produkt bildet dunkelgelbe, bei 130,5° schmelzende Tafeln. Es löst sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol. Setzt man zu der heißen alkoholischen Lösung eine ebensolche von Natriumäthylat, so erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag des Natriumsalzes.



Eurxanthondimethyläther. Aus dem Natriumsalze des Monomethyläthers beim Erhitzen mit etwas mehr als einem Molekül Methylsulfat auf dem Wasserbade. Man zieht alsdann mit Alkohol aus, füllt mit Wasser und kristallisiert aus Ligroin um. Die so erhaltenen farblosen Kristalle schmelzen bei 149,5°. Sehr löslich in Benzol und Alkohol.

Beim Erwärmen mit 90 proz. Schwefelsäure entsteht der bisher unbekannte 2-Methyleurxanthonäther Schmelzp. 240° Er ist farblos, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ebenso in verdünnten Alkalilösungen.

Es wurde noch versucht, aus dem Dimethyläther durch Zinkstaubdestillation das Dimethoxyxanthon zu gewinnen. Es zeigte sich aber, daß die Methylgruppen nicht imstande sind, die Sauerstoffatome vor dem Eingriff des Zinkstaubes zu schützen, denn es konnte aus den Destillationsprodukten nur Xanthon isoliert werden.

Datiscetin.

Der Farbstoff von *Datisca cannabina* ist zuletzt von Korczyński und Marchlewski¹⁾ aufs neue untersucht worden (I. Bd., S. 15). Schon früher haben Schund und Marchlewski²⁾ aus dieser Pflanze ein Glykosid isoliert, dem sie den Namen Datiscin gaben, durch Spaltung mit Säuren entstand daraus ein Zucker und der Farbstoff Datiscetin. Der Zucker war Rhamnose.

Korczyński und Marchlewski fanden bei der Untersuchung von frischem Material aus dem Pandschab ein Glykosid (dieses wurde nach der früher beschriebenen Methode gewonnen), das bei der Hydrolyse in Datiscetin und einen noch nicht näher studierten Zucker (also nicht Rhamnose?) zerfällt.

Das Datiscetin selbst wird zuerst aus Eisessig umkristallisiert, dann so oft aus verdünntem Alkohol, bis im Beiselschen Apparat kein Methyljodid mehr entsteht.

Man erhält dann einen aus verdünntem Alkohol in blaßgelben Nadeln kristallisierenden Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$, der bei 268 bis 269° schmilzt. Er ist ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen

¹⁾ Korczyński u. Marchlewski, Anz. d. Akad. Krakau 1906, S. 95 —

²⁾ Schund u. Marchlewski, Ann. Chem. 278, 261

Lösungsmitteln. (Das früher beschriebene Datiscetin zeigte den Schmelzpunkt 237°.)

Es löst sich in Mitalien mit gelber, in konzentrierter Schwefelsäure in fahlgelber Farbe und bläugrüner Fluoreszenz. Fehling'sche Lösung färbt grünlich, ammoniakalische Silberlösung wird beim Kochen reduziert.

Beim Kochen mit Alkalien entstehen Phenol und Salicylsäure, Salicylsäure wurde schon früher von Schund und Marchlewski als Produkt d. Kalischmelze aufgefunden.

Tetraacetylbatiscetin, $C_{15}H_6O_6(CO.CH_3)_4$, bildet, aus Äther umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmelzp. 138°

Tetrabenzoylbatiscetin, $C_{15}H_6O_6(CO.C_6H_5)_4$, wurde mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung dargestellt. Aus verdünntem Aceton umkrystallisiert bildet es weiße Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191°. Es ist wenig löslich in Essigsäure, Alkohol und Äther.

Korczyński und Marchlewski kommen jetzt zu der Ansicht, daß Datiscetin, welches isomer mit Ruteolin und Fisetin ist und vier Hydroxyle enthält wahrscheinlich ein Flavon oder Flavonolderivat ist.

Farbstoffe aus den Beeren von *Rhamnus cathartica*.

Rhamnocitrin.

Der gemeine Kreuzdorn, *Rhamnus cathartica* L., Familie der Rhamnaceen, auch Wegedorn genannt, ist in Mitteleuropa als Waldbau oder Strauch allgemein an steinig, waldigen Orten verbreitet¹⁾. Sein Beeren fanden schon früh medizinische Verwendung²⁾ als Abführmittel.

Die ersten Analysen der Beeren wurden von Vogel³⁾ und Hubert ausgeführt, Fleury⁴⁾ fand darin einen krystallisierenden Körper, den er Rhamnin nannte.

Wiswanger⁵⁾ fand in den Beeren unter anderem einen „eisenbräunlich grünen“ Farbstoff und eine „ekelhaft schmeckende Substanz“, das „Rhamnocathartin“, vermutlich (nach Wiswanger) der wirksame Bestandteil d. Saftes. Nach Winkler⁷⁾ ist Rhamnocathartin ein unreiner Körper gewesen.

Neuerdings sind die Beeren von *Rhamnus cathartica* von A. Tschir und R. Polacco⁸⁾ einer genauen Untersuchung unterworfen worden, neben anderen Substanzen wurden von diesen Forschern einige interessante Farbstoffe gefunden.

Der wässrige Auszug der Beeren wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abgedampft. Der Rückstand, in welchem zwei Körper vorhanden sind

¹⁾ In der Schweiz verbreitet, aber nicht häufig. — ²⁾ Polacco, Dissertatio Bern 1900. — ³⁾ Vogel, Bull. de pharm. 4, 64. — ⁴⁾ Hubert, Journ. chim. méd. 6, 198. — ⁵⁾ Fleury, Journ. de pharm. XI, 27 année, p. 666. — ⁶⁾ Wiswanger, Repert. f. d. Pharm. Nürnberg 1850, 4, 47. — ⁷⁾ Winkler, Archiv 113, 68 (1850). — ⁸⁾ Tschirch u. Polacco, Archiv d. Pharm. 23 469 (1900).

Rhamnocitrin und Rhamnolutin, wird in Alkohol oder Essigsäure unter Zusatz von etwas Tierkohle gelöst, es scheidet sich eine blumentohlartige Masse ab, aus Alkohol mehrmals umkristallisiert, bildet sie prachtvolle goldgelbe Nadeln von:

Rhamnocitrin, deren Schmelzp. bei 221 bis 222° liegt. Der Körper ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform. Heißer Alkohol löst zu 0,5 Proz., leichter löslich ist die Substanz in Aceton und Eisessig. Von Alkalien und Ammoniak wird sie mit goldgelber Farbe und schwacher Fluoreszenz aufgenommen, daraus ist sie mit Säuren fällbar. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit meergrüner, wundervoller Fluoreszenz, noch bei einer Verdünnung 1 : 1 000 000 erkennbar. Salpetersäure löst mit braunroter Farbe. Charakteristisch ist ferner die grünliche Fluoreszenz der Lösung in alkoholischem Kali, sie wird beim Stehen stärker. Die verdünnte Lösung absorbiert nur Violett und einen Teil des Blaus, bei Erhöhung der Schichtenstärke rückt die Absorption des Blaus gegen Grün. Ebenso verhält sich die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Eine alkoholische Lösung erzeugt mit Kupferacetat einen gelbbraunen, mit Bleiacetat einen orangefarbenen, in Eisessig löslichen Niederschlag, mit Barytwasser ist die Fällung schmutzig grün. Eisenchlorid färbt sich tief grün, Fehling'sche Lösung wird beim Kochen reduziert, ammoniakalische Silbernitratlösung erzeugt beim Kochen einen Spiegel.

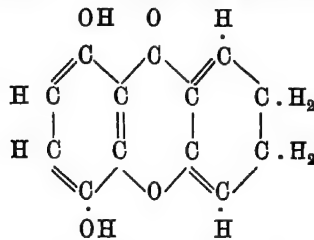
Rhamnocitrin färbt Eisenbeize grünbraun, Tonerdebeize hellgelb, die Farben sind nicht sehr ausgesprochen.

Rhamnocitrin hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_5$.

Triacetylderivat, $C_{18}H_7O_8(O_2C_2H_3O)_3$. Entsteht nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Weiße, schwach gelbstichige Nadelchen (aus Alkohol), Schmelzp. 199 bis 200°.

Der Körper enthält also drei Hydroxylgruppen, dagegen keine Methoxylgruppe (Nachweis nach Zeisel negativ). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung blieb der Körper unverändert.

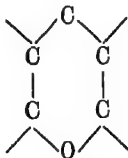
Was nun die Konstitutionsformel des Rhamnocitrins betrifft, so dürfte es nach Eschirch und Polacco vielleicht ein Dihydrotrioxyanthron sein:



Damit würde auch die Eigenschaft der Fluoreszenz übereinstimmen. Nach R. Meyer¹⁾ müssen fluoreszierende organische Verbindungen einen „fluoro-

¹⁾ R. Meyer, Zeitschrift der Techn. Hochschule, Braunschweig 1897, S. 156. Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 468 W. Herz in Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 3, 247

phoren" Atomkomplex besitzen, eingelagert zwischen dichteren Atomkomplexen, z. B. Benzolringen. Zu den Fluorophoren rechnet R. Meyer auch den Phyring



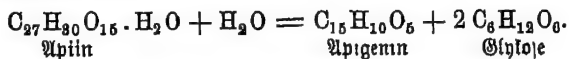
II. Farbstoffe der Flavonreihe.

Farbstoff des Peterfiliakrautes.

Apigenin.

Zur Darstellung von chemisch reinem Apigenin änderten Czajkowski, v. Kostanecki und Tambor¹⁾ das von A. G. Perkin²⁾ empfohlene Verfahren um. Sie versetzten 10 g Apiin mit 1 Liter Wasser, kochten und fügten langsam Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu, bis klare Lösung eintrat; schließlich wurde so lange Salzsäure zugefügt, bis ihre Gesamtmenge 216 g betrug. Nach kurzem Erhitzen wurde das rein gelbe Apigenin abfiltriert, in Alkohol gelöst, zur Klärung mit einigen Tropfen Bleiacetat vermischt, wieder filtriert, das Filtrat mit Essigsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft. Das reine Apigenin hatte genau alle Eigenschaften des synthetischen 1, 3, 4'-Trioxylavons (siehe unten), insbesondere den gleichen Schmelzp. 347°. Das feinerzeit von Bongers³⁾ untersuchte Apigenin schmolz bei 292 bis 295°.

Es findet sich in den Blättern und Stengeln des Peterfiliakrautes neben Apiin noch ein zweites Glykosid⁴⁾. Zwar gelang es, bei der eminenten Fähigkeit dieses Körpers, in wässriger oder alkoholischer Lösung zu gelatinieren, nicht, ihn in reinem Zustande zu isolieren, dagegen konnte sein Spaltungsprodukt rein dargestellt werden. Das Apiin wurde zunächst genau analysiert, wobei gefunden wurde, daß es lufttrocken 1 Mol Wasser enthält, das bei 120° entweicht. Die Apiinformel ist deshalb nicht mehr wie früher $C_{27}H_{32}O_{16}$ zu schreiben, sondern $C_{27}H_{30}O_{15} \cdot H_2O$, und die Spaltung des Glykosides vollzieht sich nach der Gleichung

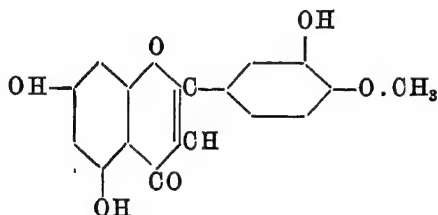


1 M. Apiin wurde mit 100 M. Salzsäure (spez. Gew. 1,04) 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Spaltungsprodukt wurde nach Perkins Methode gereinigt und einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, es wurden zwei Körper erhalten, ein schwerer löslicher, bei 250° schmelzend, und ein leichter löslicher, der den Schmelzp. 347° zeigte und mit Apigenin identisch war.

¹⁾ Ber. 33, 1995, 1900 — ²⁾ Journ. chem. soc. (I, S. 70) 71, 805, 1897 —

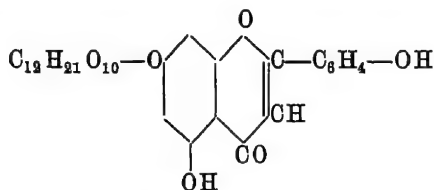
³⁾ Ber. 9, 1121, 1876. — ⁴⁾ Bongers, Ber. 33, 2334, 1900.

Der bei 250° schmelzende Körper bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, feine Nadeln, löst sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe und gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Färbung. Der Körper vom Schmelzp. 250° ist ein Luteolinmonomethyläther, er enthält eine Methoxylgruppe, gibt beim Methylieren Luteolintrimethyläther und beim Acetylieren dieses letzteren Acetyltrimethyluteolin. Längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) verwandelt den Monomethyläther in Luteolin vom Schmelzp. 326 bis 328°, das durch seine Eigenschaften und Derivate genau charakterisiert wurde. Schon wegen des Umstandes, daß der Luteolinäther aus der Petersilie geätzten Kattun kaum anfärbt, konnte angenommen werden, daß der Methylrest an einem der Hydroxyle des Protocatechufernes in der Luteolinmolekel steht; dies wurde auch durch die bei der Aufspaltung des Äthers erhaltenen Spaltungsprodukte bewiesen. Als der Methyläther mit 30proz. Kalilauge gekocht wurde, entstanden Phloroglucin und ein bei 88° schmelzendes Phenolketon (liefert ein Phenylhydrazon), das beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure ergab (vermutlich Acetoisovanillon). Das neue Luteolinderivat besitzt also wahrscheinlich die Formel



Es ergibt sich aus all diesen Tatsachen, daß im Petersilienkraute neben dem Apin noch ein zweites Glykosid, das des Dryapiinmethyläthers, vorkommt, Apin enthält etwa 50 Proz. davon. Wie dieses letztere geht es unter Abspaltung von 2 Mol. Glykose in den Dryapiinäther über. Der Zuckerrest dürfte in beiden Glykosiden an einem und demselben Hydroxylsauerstoff haften.

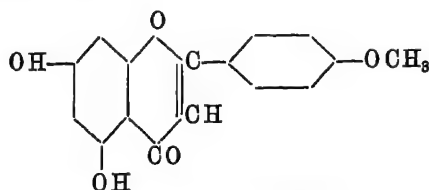
Für das Apin stellte Bongers¹⁾ folgende Konstitution fest



für welche er nachstehende Begründung gab. Beim Methylieren von Apin erhielt er im wesentlichen einen Monomethyläther, in welchem außer der durch den Zuckerrest besetzten Hydroxylgruppe nur ein Hydroxyl unbesetzt bleibt und sich der Methylierung entzieht. Nach der Abspaltung des Zuckerrestes ent-

¹⁾ Ber 33, 2904, 1900.

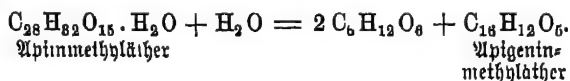
steht ein Apigeninmonomethyläther, der sich durch Alkalien in Phloroglucin und Amsäure spalten läßt und infolgedessen 1, 3-Dioxy-4'-Methoxyflavon ist.



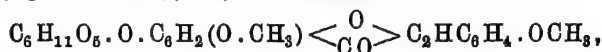
Apigeninmonomethyläther

Der Methyläther des Apiins liefert bei der Alkalisplaltung *p*-Methoxyacetophenon, Phloroglucin, Zucker und Kohlensäure. Es kann demgemäß der Zuckerrest nur an den Phloroglucinkern gebunden sein. Dieselbe Tatsache wird noch schlagender bewiesen durch die Beobachtung, daß Apiin beim Kochen mit konzentrierter Natronlauge zerfällt zu Acetophenon, Kohlendioxyd und einem neuen Glykosid des Phloroglucins, in welchem die Zuckergruppe des Apiins unverändert enthalten ist. — Des Weiteren beweist der Umstand, daß Apiinmonomethyläther mit konzentrierter Natronlauge ein schwer lösliches, tiefgelbes Natriumsalz gibt, daß der ganze Zuckerrest nur an einem der beiden Phloroglucinydroxyle des Apigenins sitzen kann. Es bleibt noch zu beweisen, welches dieser beiden Hydroxyle der Träger ist. Nach allen Erfahrungen, welche aus den Arbeiten von v. Kostanecki über Xanthon- und Flavonderivate hervorgehen, kann nur das der Karbonylgruppe benachbarte Hydroxyl frei sein. Denn solche Hydroxyle lassen sich in jenen Reihen nur schwer methylieren und verleihen den anderen leicht erhältlichen Äthern die Eigenschaft, schwer lösliche, intensiv gelb gefärbte Natriumsalze zu liefern, wie dies beim Apiinmethyläther der Fall ist.

Apiinmethyläther, $C_{28}H_{30}O_{14} + 2H_2O$. Die Methylierung des Apiins (Merck) wurde unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, dabei entstand fast ausschließlich der Monomethyläther. So wurden 5 g Apiin mit 0,4 g Natrium (2 Na auf 1 Apiin) in Methylalkohol mit überschüssigem Jodmethyl 3 Stunden gekocht. Mit dem Apiin hat der Monomethyläther noch die große Gelatinierfähigkeit gemein. Ebenso entsteht dieser Äther beim Kochen (6 Stunden) von 10 g Apiin mit 4 bis 5 g Alkali und 20 g Jodmethyl in verdünnter methylalkoholischer Lösung. Der Apiinmonomethyläther bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weiße, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 185 bis 200° schwankt. (Ursache vielleicht Veränderungen in der Zuckergruppe) Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, er färbt sich, mit Soda übergossen, ohne sich zu lösen, intensiv gelb, Zusatz von Natronlauge löst ihn leicht, in Ammoniak ist er unlöslich. Wird der Methyläther mit verdünnter Salzsäure gekocht, so entsteht Apigeninmethyläther nach der Gleichung:



Apigeninmethylläther, $C_{18}H_{12}O_6$. Wurzeln, aus gelblichen Nadeln bestehend (aus Alkohol), Schmelzp. 256 bis 257°, unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißer Sodalösung, färbt sich dabei stark gelb. Kocht man Apigeninmethylläther mit 30proz. Kalilauge, so erhält man als Spaltungsprodukte Amsäure, Phloroglucin und ein Öl, das p-Acetylanisol sein dürfte. Als Apin 8 Stunden lang mit einem starken Überschuß von Kali und Zadmethyl und wenig Wasser gekocht wurde, konnte neben Methylapin, welches in verdünntem Alkohol leicht löslich ist, eine kleine Menge einer in Alkohol schwer löslichen Substanz gewonnen werden (etwa 5 Proz. vom angewandten Apin). Es ist dies die Glykoseverbindung eines Apigenindimethylläthers, $C_{28}H_{24}O_{10}$, von der Formel:



denn bei der Spaltung dieses Körpers, der Fehlingsche Lösung selbst nicht reduziert, durch Salzsäure, entsteht eine Zuckerart, welche dieses Reagens reduziert, daneben eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_6$, nach der Gleichung $C_{28}H_{24}O_{10} + H_2O = C_{17}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Dieser Spaltungskörper, der aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln kristallisiert, ist in heißer Soda mit blaßgelber Farbe löslich und leicht löslich in Natronlauge. Er schmilzt bei 264°, das Acetylderivat bei 204°. Es ist vermutlich das Dimethylapigenin.

Auch H. G. Perkin¹⁾ setzte seine Untersuchung des Apigenins fort und stellte einige Nitroderivate davon dar. Beim Eintragen von 3 g Apigenin in eine Lösung von 12 g Salpetersäure (1,42) in 60 ccm Wasser löst es sich teilweise auf. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, aus dem Extrakt gewinnt man das Mononitroapigenin $C_{15}H_9O_5NO_2$; orangegelbe, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 302°. Es löst sich in verdünnten Alkalien mit oranger Färbung, es färbt etwas stärker als Apigenin selbst. Aus der salpetersauren Lösung scheiden sich beim Eindampfen Kristalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen bilden und bei 235 bis 236° schmelzen, es ist dies die m-Dinitro-p-oxylbenzoesäure. Wird Apigenin, in Eisessig suspendiert, mit Salpetersäure (1,42) erwärmt, so entsteht ein Trinitroapigenin (a) $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$, das kleine, glänzende Nadeln bildet und sich gegen 296° zerlegt. Es färbt noch kräftiger als die Mononitroverbindung, kann übrigens mit Vorteil aus dieser selbst durch Nitrieren erhalten werden. Ein zweites Trinitroapigenin (b) kann entstehen, wenn Apigenin zu kalter Salpetersäure (1,54) gefügt wird. Glänzende, orangegelbe Blättchen, sintern bei 240°, schmelzen unter Zersetzung bei 245 bis 246°. Der Körper gibt mit Alkalien wenig lösliche Salze und färbt geätzten Natrium ähnlich wie das Trinitroderivat (a). Wenn 1 g Apigenin portionenweise unter gutem Schütteln in eine Mischung von 12 ccm HNO_3 (1,54) und 12 ccm Schwefelsäure eingetragen wird, so erwärmt sich die Lösung beim Stehen etwas, nach 15 Minuten wird in 750 ccm kochenden Wassers gegossen und von etwas Harz rasch abfiltriert, das Filtrat setzt braune Nadeln ab, die, mit Alkohol

¹⁾ Journ. chem. soc. 77, 416, 1900.

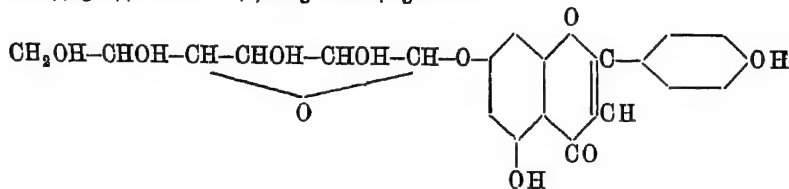
gewaschen, aus Nitrobenzol unter Zusatz von Alkohol umkrystallisiert werden. Der so erhaltene Körper ist ein Tetranitroapigenin, $C_{15}H_6O_6(NO_2)_4$, farblose Nadeln, die an der Luft rasch gelb werden, Zersetzungspunkt 243 bis 244°. Verdünnt man eine Nitrobenzollösung der Substanz mit Benzol, so erhält man Kristalle, welche Nitrobenzol enthalten und bei 150° schmelzen. Dieses Nitroderivat ist identisch mit einem bei der Nitrierung von Biterin (s. unten) entstehenden Produkte, für das der Schmelzp. 239 bis 241° angegeben wurde.

Auch das Glykosid des Apigenins, das Apiin, wurde von M. G. Perkin mit Salpetersäure behandelt. Während beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Apiin zu Apigenin und 2 Mol. Zucker gespalten wird, entsteht beim Kochen von Apiin mit Salpetersäure in 60proz. Essigsäure ein Nitromonoglykosid, das Nitroapigetrin, $C_{21}H_{21}O_{11}NO_2$, hellgelbes, kristallinisches Pulver, Schmelzp. 254 bis 255°, in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die Verbindung ist das Nitroderivat eines neuen Glykosides, des Apigetrins, in welchem 1 Apigenin nur mit 1 Zucker verbunden ist, erst beim Kochen mit Salzsäure wird der zweite Zuckerrest abgespalten und das oben beschriebene Mononitroapigenin gebildet.

Um die Natur der Zuckergruppe zu ergründen, unterwarf Vongerichten das Apiin der Säurespaltung. Aus den Ergebnissen dieser konnte er schließen, daß der Zuckerrest in Form eines Disaccharides vorliegt. Wird Apiin mit 0,5- bis 1proz. Schwefelsäure behandelt, so wird nur die Disaccharidgruppe gespalten und zwar in eine Pentose und d-Glukoseapigenin. Die Pentose nannte Vongerichten Apiose.

Spaltung des Apiins in Apiose und d-Glukoseapigenin. 10 g Apiin werden in 1 Liter heißen Wassers gelöst, 70 bis 80 cem n-Schwefelsäure zugefügt, dann wird $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Der beim Erkalten nach 12 stündigem Stehen sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus der wässrig-alkoholischen Lösung fällt das d-Glukoseapigenin in weißgelben kristallinischen Massen aus. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 215 bis 220°. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform und Essigäther, Fehlingsche Lösung wird beim Aufkochen nicht reduziert. In seinen übrigen Eigenschaften unterscheidet es sich kaum vom Apiin. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es zu d-Glukose und Apigenin gespalten. Erstere wurde durch ihren Schmelzpunkt und ihr Osazon charakterisiert.

Im Glukoseapigenin steht Vongerichten¹⁾ ein Analogon des Mandelsäurenitrilglukosides E. Fischers, d. h. der Glukoserest ist vermittelst der Methylgruppe an den Phloroglucinrest gebunden



¹⁾ Ann. Chem. 321, 71.

Die Apiose bleibt bei der soeben beschriebenen Spaltung des Apiins in den Mutterlauge des d-Glucoseapigenins. Sie wurde daraus in Form eines hellgelben, nicht kristallisierenden Sirups erhalten. Eine geringe Rechtsdrehung wird auf Rechnung der anwesenden Spuren von d-Glucose gesetzt. Mit Phenylhydrazin gibt sie ein Osazon (Schmelzpunkt gegen 155°), mit p-Bromphenylhydrazin ein p-Bromosazon (Schmelzp. 211 bis 212°).

Während im Apiin durch Säuren, je nach der Konzentration, die Zuckerguppe entweder teilweise oder ganz entfernt wird, verläuft die Alkalisplaltung derart, daß das Apigeninmolekül aufgespalten wird und die Zuckerguppe unverändert am Phloroglucinrest haften bleibt.

Spaltung des Apiins in 3-Apioseglucosephloroglucin und p-Oxyacetophenon. 20 g Apiin werden mit 200 ccm 25proz. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht, bis die Flüssigkeit hellbraun geworden ist, dann verdünnt man, säuert unter Vermeidung von Erwärmung schwach an und äthert aus. Das p-Oxyacetophenon geht in den Äther. Die wässrige Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt ein rotbrauner, auch nach mehrfacher Reinigung nicht kristallisierender Sirup, in welchem das 3-Apioseglucosephloroglucin vorliegt. Reduziert Fehlingsche Lösung nur schwach. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht neben braunen, huminartigen Substanzen eine stark reduzierende Lösung, welche die d-Glucose enthält. Beim Erhitzen mit 1/2proz. Schwefelsäure wird Apiose abgespalten und d-Glucosephloroglucin gebildet.

Apiin und Apioseglucosephloroglucin werden weder von Gese noch von Emulsin angegriffen. Dagegen spaltet Emulsin das d-Glucoseapigenin in d-Glucose und Apigenin.

Aus den angeführten Beobachtungen schließt Wangerichten, daß die bisherige Apiinformel $C_{27}H_{30}O_{15}$ umgeändert werden muß zu $C_{28}H_{32}O_{14}$, weil nicht zwei Hexosemoleküle, sondern ein Hexose- und ein Pentosemolekül darin enthalten sind. Die vorliegenden Analysen stimmen auch besser auf diese neue Zusammensetzung — Die in der Literatur verbreitete Angabe, daß Apiin rechtsdrehend sei, stellte sich als unrichtig heraus. Eine 6proz. alkalische Apiinlösung zeigt bei Auerlicht eine spezifische Drehung von $\alpha_{D}^{20} = \text{etwa } -130^\circ$.

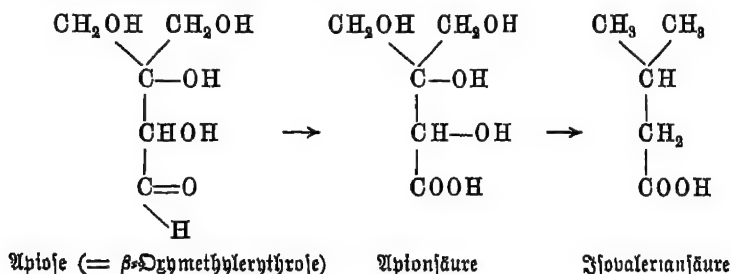
Für das zweite im Petersilienkraut vorkommende Glykosid (Disaccharid eines Luteolinmethylethers) dürften zweifelsohne diese Beobachtungen auch gelten, so daß auch dessen Formel nicht $C_{28}H_{32}O_{16}$, sondern $C_{27}H_{30}O_{15}$ wäre.

Natur der Apiose

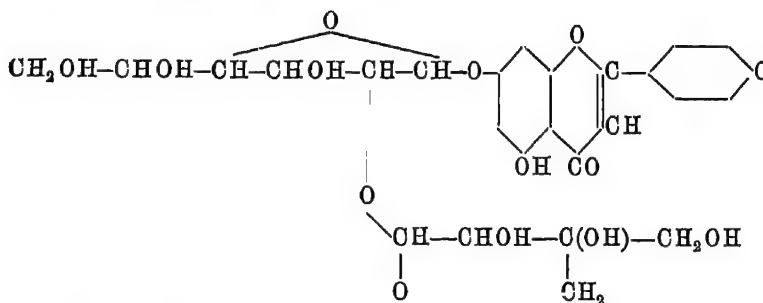
Die vom Glucoseapigenin befreite Apiose ist eine durch Gese nicht vergärbare Pentose. Sie liefert jedoch nicht die charakteristischen Reaktionen dieser Zucker. mit verdünnter Salzsäure Furfuralbildung, mit Phloroglucin und Salzsäure tiefrote Färbung. Hätte, wie wohl anzunehmen gewesen wäre, eine Ketopentose vorgelegen, so würde sie bei der Reduktion einen der bekannten Pentite ergeben haben. Bei der Reduktion entsteht ein öliges Produkt, das, mit Brom und Alkali zurückoxydiert und mit Phenylhydrazin behandelt, das Apiososazon, Schmelzp. 156°, wieder lieferte. Die fünfgliedrige Kette war demnach intakt.

geblieben, und da der vorliegende Pentit mit keinem der bekannten mit normaler Kette identisch war, so schloß Bongerichsen auf eine Verbindung mit einer zweigter Kette. Diese Annahme bewies er folgendermaßen:

Durch Oxydation erhielt er eine Tetraoxyvaleriansäure mit derselben Kohlenstoffanzahl. Bei der Oxydation einer Ketopentose mit normaler Kohlenstoffkette müßte unter diesen Bedingungen eine Sprengung des Moleküls stattfinden, etwa unter Bildung von Glykolsäure und Glycerinsäure. Unter Bedingungen, unter welchen eine Pentose mit normaler Kette Trioxylglutarisäure liefert, entstand eine von den bekannten Tetraoxyvaleriansäuren mit normaler Kette verschiedene Säure, die Bongerichsen Apionsäure nennt. Daß dieser eine verzweigte Kette vorliegt, bewies er unanfechtbar durch die Umführung in Isovaleriansäure. Es liegt demnach in der Apiose (= β -Dyrmethylerythrose¹⁾ vor:

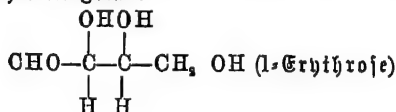


Was die Konstitutionsformel des Apigenins betrifft, bevorzugt Bongerichsen eine Formel, in der die Pentose entweder direkt an die Aldehydgruppe der Glukose oder wenigstens an die in α -Stellung zur Aldehydgruppe stehende sekundäre Alkoholgruppe gebunden ist.



Über die Synthesen des Apigenins s. u. Synthesen in der Flavonreihe.

¹⁾ Die Erythrose, die durch Oxydation der Arabonsäuren dargestellt wurde, hat die Formel



Farbstoff der Blätter von *Robinia pseudacacia*.

Acacetin (Apigenin-Monomethyläther).

Robinia pseudacacia, die „falsche“ Akazie, ist in Nordamerika einheimisch, von Pennsylvanien bis Carolina, und wird dort viel als Nutzholz erwendet.

Auch bei uns ist sie schon lange angebaut, früher als Zierpflanze, jetzt aber auch ihres Holzes wegen.

Während sich in den Blüten das von Zwenger und Dronke entdeckte Quercetinglykosid Robinin befindet, hat A. G. Perkin¹⁾ in den Blättern eine neue Substanz, das Acacetin, aufgefunden.

Ein wässriges Defokt der Blätter wurde mit basischem Bleiacetat behandelt, der hellgelbe Niederschlag wurde mit kochender verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aus dem Filtrate vom Bleisulfat konnte der neue Körper, das Acacetin, mit Äther extrahiert werden in einer Ausbeute von 0,14 Proz. Substanz.

Die durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigte Verbindung ist die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$, sie stellt fast farblose Nadeln vor, in Alkalien lösen sie sich mit bläugelber Farbe.

Alkoholisches Bleiacetat erzeugt einen gelben Niederschlag. Ein Kaliumsalz konnte mit Kaliumacetat nicht erhalten werden, ebenso keine Verbindung mit Mineralsäuren. Da der Körper nur sehr wenige färbende Eigenschaften zeigt, so dürfte er auch keine orthoständige Hydroxylgruppen enthalten. Mit Schwefelsäure gibt Acacetin eine bläugelbe Lösung, mit alkoholischem Eisenchlorid eine tief rotbraune Färbung.

Diacetylacacetin, $C_{18}H_{10}O_6(C_2H_3O)_2$. Farblose Nadeln, wenig in Alkohol löslich, Schmelzp. 195 bis 198°.

Mit Kali geschmolzen liefert Acacetin: Phloroglucin und para-Oxyanzenoesäure. Der Farbstoff enthält eine Methoxylgruppe. Kocht man ihn mit Jodwasserstoff (nach Zeisel), so entsteht neben Jodmethyl eine Substanz, die unzweifelhaft Apigenin ist, der Farbstoff der Petersilie.

Daraus geht hervor, daß Acacetin ein Monomethyläther des Apigenins ist.

Farbstoff aus *Lotus arabicus*.

Lotus arabicus L. ist ein kleines Kraut mit roten Blüten, es ist in Ägypten heimisch und wächst überall durch ganz Arabien. Am Nil, oberhalb Kairo, sieht man weithin seine grünen Felber sich ausbreiten.

Die Araber nennen die Pflanze „Kuthar“; sie benutzen sie als Viehfutter, aber nur, wenn die Samen vollständig ausgereift sind. Die junge

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 77, 430 (1900)

Pflanze dagegen enthält ein sehr starkes Gift, das für das Vieh tödlich ist, wenn auch einige in Ägypten einheimische Tiere gegen das Gift immun geworden sind.

Dunstan und Henry¹⁾ verdanken wir eine genaue Untersuchung der wirksamen Bestandteile des *Lotus arabicus*, diese Forscher fanden darin ein Glykosid, das Lotusin, das sich weiter spalten ließ zu einem Flavonderivate, dem Fotoflavin.

Glykosid: Lotusin.

Die getrocknete Pflanze wurde mit Methylalkohol extrahiert, das Defokt eingedunstet, mit Wasser von Chlorophyll und Harz befreit und dann mit Bleiacetat behandelt zur Entfernung von Gerbstoffen, Gummi usw. Die wässrige gelbe Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der sirupöse Rückstand schied nach längerem Stehen gelbe Nadeln ab; sie wurden von dem nicht kristallisierenden Teile durch Aufstreichen auf porösen Ton getrennt. Aus 1 kg getrockneter Blätter wurden etwa 25 g erhalten.

Lotusin bildet nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol hellgelbe Nadeln von bitterem Geschmack und unbestimmtem Schmelzpunkte. Durch Bleiacetat wird es nicht gefällt. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_{28}H_{31}O_{10}N$.

Wird das Lotusin kurze Zeit mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es gespalten zu einem schwer löslichen gelben Körper, dem Fotoflavin, zu Glukose und Blausäure.

Fotoflavin, $C_{16}H_{10}O_6$.

Zur Bereitung des Fotoflavins werden zweckmäßig die nicht kristallisierenden Anteile von der Darstellung des Glykosides benutzt. Beim Erwärmen mit Salzsäure scheidet sich zuerst etwas Harz ab, es wird rasch davon abfiltriert, aus dem Filtrate kristallisieren dann sofort die gelben Nadeln des Fotoflavins aus. Man kristallisiert am besten aus kochendem Eisessig um, die glänzenden gelben Nadeln schmelzen nicht scharf oberhalb 200°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Alkalilösungen mit schöner gelber Farbe. Sie ist unlöslich in Chloroform, Äther und Petroleumäther. In der alkoholischen Lösung erzeugen lösliche Blei- und Bariumsalze orangerote Niederschläge.

Die Spaltung des Glykosides Lotusin erfolgt nach der Gleichung



Tetraacetylnotoflavin, $C_{16}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$. Das Tetraacetylberivat entsteht bei 2 stündigem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade.

¹⁾ Dunstan u. Henry, Philos. Trans. Royal Soc. London 194, 511 (1901).

Der Körper bildet, aus Alkohol umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 176 bis 178°

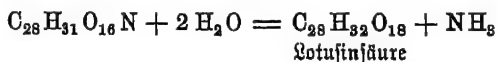
Trimethyläther des Lotoflavins, $C_{15}H_7O_3(O \cdot CH_3)_3$. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Alkali auf Lotoflavin entstehen zwei isomere Trimethyläther; sie können durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol getrennt werden.

Die α -Form bildet Rosetten von glänzend gelber Farbe, ihr Schmelzpunkt liegt bei 125°, die β -Form, die leichter lösliche der beiden, kristallisiert in seidenglänzenden Nadeln von Altgoldfarbe, sie schmilzt bei 176°. Die letztere Form ist in die α -Form überführbar, wenn sie mit Methanol längere Zeit gekocht wird.

Acetyltrimethylotoflavin, $C_{15}H_8O_4(O \cdot CH_3)_3 \cdot C_2H_5O_2$. Beim Behandeln der beiden Trimethyläther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht daselbe Monoacetylderivat, es kristallisiert aus heißem Alkohol in bläugeligen Nadeln vom Schmelzp. 147°.

Wird Lotoflavin mit Alkali geschmolzen, so erhält man β -Nesorcyllsäure und Phloroglucin.

Löst man das Glykosid Lotufin in 20proz. alkoholische Kalilauge ein, so löst es sich unter Ammoniakentwicklung auf. Es fällt bald ein in gelben Nadeln kristallisierendes Kaliumsalz aus, das Salz der Lotufinsäure. Ihr Silber Salz wurde analysiert, die Säure ist einbasisch und entstand nach folgender Gleichung:



Wird das Kaliumsalz der Lotufinsäure mit verdünnter Salzsäure versetzt und etwas eingedampft, so scheiden sich bald die gelben Nadeln des Lotoflavins ab, daneben entsteht Glukose und Glukoseheptonensäure = Glukosecarbonensäure. $CH_2OH(CH \cdot OH)_5 \cdot COOH$. Die hydrolytische Spaltung der Lotufinsäure erfolgt also nach der Gleichung



Der Abbau des Lotufins vollzieht sich nach folgendem Schema.

Lotufin

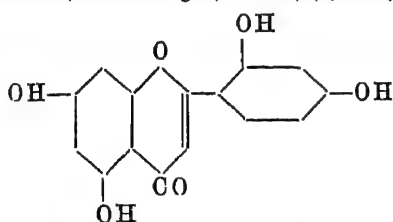
(Saure Spaltung.)
Lotoflavin, Glukose,
Blau säure

(Alkalische Spaltung)
Lotufinsäure
(Hydrolyse mit Säuren.)
Lotoflavin, Glukose,
Glukosecarbonensäure.

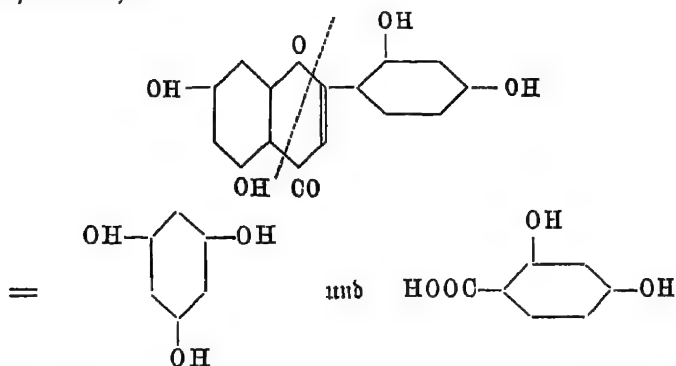
Konstitution des Lotoflavins.

Es ist zweifellos, daß das Lotoflavin ein Pyron- bzw. Flavonderivat ist, angesichts der Spaltungsprodukte Phloroglucin und β -Nesorcyllsäure.

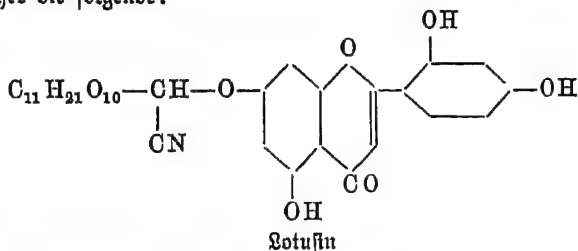
Es besitzt vier Hydroxylgruppen, von denen sich aber nur drei methylieren lassen; es verhält sich also wie Quercetin, Myricetin usw. Ferner gibt es weder mit Schwefelsäure noch mit Kaliumacetat eine jener so charakteristischen Verbindungen, wie sie von A. G. Perkin¹⁾ bei einer ganzen Reihe von Flavonderivaten aufgefunden worden sind, welche die beiden Hydroxylgruppen des Benzolkernes in der ortho-Stellung besitzen. Faßt man das alles zusammen so ergibt sich für das Lotusflavin mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel:



Die Aufspaltung zu β -Resorcylsäure und Phloroglucin vollzieht sich nach dem Schema



Was nun die Konstitution des Glykosides Lotusin betrifft, so ist es ziemlich sicher die folgende:

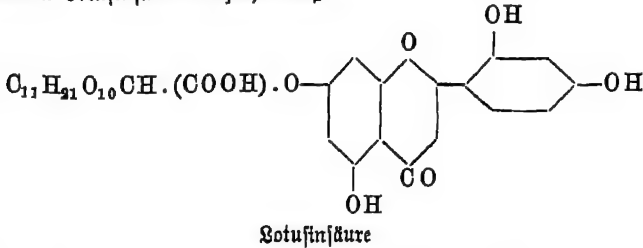


Es zerfällt bei der Hydrolyse mit Säuren

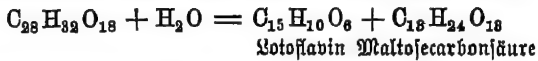


¹⁾ A. G. Perkin und Pate, Journ chem soc 67, 647 (1895), 75, 483.

Maltose wird sofort weiter gespalten in Glukose, während die Hydrolyse mit Alkalien Rotusinsäure entstehen läßt.



Diese Säure wird durch Mineralsäuren weiter gespalten zu:



und die Maltosecarbon säure zerfällt sogleich weiter zu Glukose und Heptoglukonsäure.

Es mag noch erwähnt werden, daß Rotusin zwar wohl durch Salzsäure, nicht aber durch Schwefelsäure gespalten wird.

III. Flavonolfarbstoffe.

Kämpferol.

Farbstoffe der Galangawurzel¹⁾.

In den Jahren 1899 bis 1900 erschienen Untersuchungen von Ciamician und Silber²⁾ und von Giuseppe Testoni³⁾ über die Bestandteile der Galangawurzel. Beide Male wurde zweckmäßig ein künstlicher alkoholischer Extrakt der Wurzel benutzt, er wurde kalt mit dem doppelten Volumen Benzol versetzt; nachdem vom Ungelösten abfiltriert worden war, wurde der in kaltem Benzol unlösliche kristallinische Rückstand mit Benzol gewaschen. Dann wurde er in der gleichen Menge Alkohol bei Wasserbadtemperatur gelöst, nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einem Brei von Kristallen. Es wurde scharf abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Das Kämpferid wird am besten aus Methyllalkohol umkristallisiert, man gewinnt es in Form von goldglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 227 bis 229°, doch enthält es dann noch 1 Mol Methyllalkohol. Dieser entweicht vollständig bei 100°.

Als Ergänzung zu dem schon im ersten Bande über Kämpferid und seine Derivate Mitgetheilten (Bd. I, S. 80) mögen hier noch folgende Ergebnisse der Arbeiten von Ciamician und Silber und von Testoni angeführt werden.

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung über Herkunft und Geschichte der Galangawurzel findet man in dem Werke von Gildemeister und Hoffmann Die ätherischen Öle. Berlin 1899, S. 401 — ²⁾ Ciamician u Silber, Ber d. d. chem. Ges. 32, 861 (1899) — ³⁾ G. Testoni, Gazz chim ital 30, II, 527 (1900)

Triacetylkämpferid, $C_{15}H_6O_6(C_2H_3O)_3O.OH_3$ (E. u. S. L.). Entsteht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Fast vollkommen weiße Nadeln, Schmelzp. 193° bis 194° .

Tribenzoylkämpferid, $C_{15}H_6O_6(C_7H_5O)_3O.OH_3$ (L.). Entsteht beim Kochen mit Benzoylchlorid. Weiße, elektrische Krystalle, Schmelzp. 177 bis 178° .

In den Mutterlaugen der Trisubstitutionsderivate finden sich stärker gefärbte Substanzen, vielleicht die von Fahnz und Gordin beschriebenen Disubstitutionsderivate, übrigens ist es ebenso wahrscheinlich, daß das Diacetyl- und das Dibenzoylkämpferid dieser Autoren unreine Triberivate gewesen sind.

Methylberivate. Kocht man Kämpferid mit Jodmethyl und Kali, entsteht ein bei 178° schmelzender Körper, der gelbe quadratische oder rektanguläre Tafeln bildet (E. u. S.) (L.). Es sind drei Methylgruppen eingetreten, aber nur zwei davon lassen sich nach Zeisels Methode nachweisen, es scheint also, als ob die dritte irgendwo in den Kern getreten sei. Die Substanz hat die Formel $C_{13}H_{20}O_6$, zwei andere noch daneben auftretende Körper konnte nicht näher untersucht werden, da sie in zu kleiner Menge entstanden, der eine bildet gelbe wollige Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155° , der andere glänzende gelbe Nadeln, die bei 138 bis 140° schmelzen.

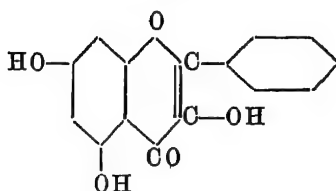
Kämpferiddiäthyläther, $C_{16}H_{10}O_6(OC_2H_5)_2$ (L.). Entsteht fast ausschließlich beim Äthylisieren des Kämpferids. Feine gelbe, baumwollartige Nadeln (aus Methylalkohol), Schmelzp. 137 bis 139° . Leicht löslich in den organischen Solventien, schwer in Wasser. Daneben bildet sich in sehr kleiner Menge ein Körper von der Zusammensetzung $C_{13}H_8O_8(C_2H_5)(O.C_2H_5)(O.CH_3)$. Er bildet feine gelbe Nadeln (aus Petroläther) vom Schmelzp. 112 bis 126° .

Wird der Diäthyläther mit Kali geschmolzen, so entstehen Monodiäthylphloroglucin und Anissäure.

Galanginmonomethyläther, $C_{15}H_9O_4(O.CH_3)$. Diese Verbindung ist in der Galangawurzel enthalten und krystallisiert mit dem Kämpferid, fassen aus dem zum Auflösen benutzten Alkohol. Aus Methylalkohol und krystallisiert, bildet er hellgelbe, quadratische Tafeln, die gegen 300° schmelzen. Sie lösen sich in konzentrierter Kalilauge mit intensiv gelber Farbe, aus der Lösung in konzentrierter Natronlauge fällt das Natriumsalz in feinen, gelben Nadeln aus.

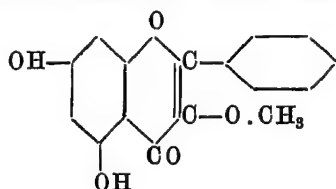
Diacetylderivat, $C_{16}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Gelblichweiße Blättchen vom Schmelzp. 175 bis 176° . Läßt man Brom darauf einwirken, so entsteht Dibromadditionsprodukt, $C_{20}H_{16}O_7Br_2$, das, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 202° bildet.

Bei der Oxydation liefert dieser Monomethyläther Benzoesäure und Oxalsäure (vgl. auch: Robinin, Bd. II, S. 27). Reduziert man dagegen Jodwasserstoffsäure, so entsteht Galangin, wodurch bewiesen wird, daß hier das Derivat dieses Körpers vorliegt:



Galangin

A. G. Perkin und Allison¹⁾ haben den Galanginmonomethyläther von Testoni aufgespalten, indem sie durch eine alkalische Lösung Luft durchleiteten. Dabei wurde Benzoesäure gebildet, neben einem Phenolderivate, das bei der Kuppelung mit Diazoniumsulfat bei Gegenwart von Soda Triazobenzolpfloroglucin lieferte. Es geht daraus hervor, daß in diesem Äther die Methylgruppe sich nicht im Pfloroglucinernie befinden kann, so daß dem Körper folgende Formel zugeschrieben werden muß:



Farbstoff der Blüten von *Delphinium Consolida*.

Kämpferol.

In den Blüten des „Asbarg“ (*Delphinium zalil*) haben seinerzeit A. G. Perkin und Pilgrim²⁾ neben Isorhamnetin und Quercetin noch einen dritten Farbstoff in sehr kleiner Menge aufgefunden (siehe Bd. I, S. 43). Um diesen dritten Stoff genauer untersuchen zu können, benutzten A. G. Perkin und E. J. Wilkinson³⁾ die viel leichter zugänglichen Blüten von *Delphinium Consolida*.

Delphinium Consolida, L. (Ranunculaceae), ist eine in Mitteleuropa fast überall ziemlich verbreitete, wild wachsende Pflanze, der gemeine Rittersporn. Der Name „Consolida“ rührt wahrscheinlich davon her, daß die Pflanze in alten Zeiten zum Heilen von Wunden gebraucht worden ist.

Ein von Merck in Darmstadt bezogener Extrakt der Blüten von *Delphinium Consolida* wurde in kochendem Wasser gelöst (100 g in 4½ Liter) und nach Zugabe von 30 ccm Schwefelsäure von einem schmierigen Niederschlag und einer ziemlich beträchtlichen Menge Gips filtriert. Die heiße Flüssigkeit wird nach Zusatz von 100 ccm Schwefelsäure eine Stunde gekocht. Beim Stehen über Nacht scheidet sich ein dunkler, harziger Niederschlag ab, der den

¹⁾ A. G. Perkin u. Allison, Journ chem soc 81, 472 (1902) —

²⁾ A. G. Perkin u. Pilgrim, Journ chem. soc 73, 267 (1898). — ³⁾ A. G. Perkin u. Wilkinson, ibid 81, 585 (1902)

Farbstoff enthält, er wurde mit kochendem Alkohol ausgezogen und der Extrakt auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach Zugabe von Äther, der ein trübes Produkt ausfällt, wird mit Wasser gewaschen, bis keine Verunreinigung mehr sich ausscheiden. Die nach dem Verdunsten des Äthers entstandene hartharig-kristallinische Masse wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Der Körper, der die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_8$ hat, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 276 bis 277°. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol ebenso in Alkalien mit gelber Farbe. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen orangefarbenen Niederschlag, Eisenchlorid eine schwarzgrüne Färbung. Die Verbindung enthält keine Methoxylgruppen. Mit Kaliumacetat entsteht in heißer alkoholischer Lösung ein gelbes Kaliumsalz, das durch Wasser zerlegt wird, gleich sehr den analogen Salzen der Körper der Quercetinreihe.

Ebenso erhält man mit Schwefelsäure ein Sulfat, das orangefarbene, gläserne Nadeln bildet. Das Hydrobromid und -chlorid sind sehr unbeständig, das Trihydrat konnte analysiert werden.

Mit Brom in Eisessiglösung erhält man ein in hellgelben Nadeln kristallisierendes, wenig in heißem Eisessig lösliches Tribromid vom Schmelzp. 27 bis 277°. In Alkalien mit orangegelber Farbe löslich.

Tetraacetylverbindung, $C_{15}H_6O_8(C_2H_5O)_8$. Farblose Nadeln, die schmelzen zuerst bei 116°, sind vollkommen flüchtig bei 120°, werden bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmelzen noch einmal bei 181 bis 182°. Dieses eigentümliche Verhalten rührt vielleicht von einer minimalen Verunreinigung her.

Als die Substanz mit Alkali geschmolzen wurde, konnten Phloroglucin und para-Oxybenzoesäure erhalten werden.

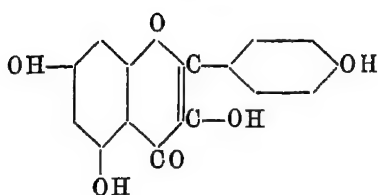
Was die Farbeigenschaften der Substanz aus den Blüten des Nittersporns betrifft (auf gebeizter Wolle untersucht), so sind sie denen des Morins sehr ähnlich.

	Chrombeize	Tonerde	Zinn	Eisen
Farbstoff aus dem Nittersporn	Braungelb	Gelb	Citronengelb	Tiefes Blau
Morin	Olivgelb	Mattes Gelb	Helles Gelb	Olivbraun

Alle Eigenschaften dieses Farbstoffes stimmen genau überein mit jenen des Rämpferols, das von Gordin¹⁾ zuerst beschrieben worden ist (Vd. I, S. 882), ebenso sind die Schmelzpunkte der Acetylderivate identisch. Um sicher zu gehen, stellten Perkin und Wilkinson Rämpferid und Rämpferol aus der Galangawurzel dar, das letztere erwies sich als durchaus identisch mit der Substanz aus der Nitterspornblüte, auch zeigte das Acetylderivat die gleichen eigentümlichen Erscheinungen beim Schmelzen.

Der Farbstoff der Blüten von *Delphinium consolida* ist also Rämpferol.

¹⁾ Gordin, Dissertation, Bern 1897. Vgl. auch Kostanecki u. Tambor, B. d. d. chem. Ges. 28, 2302 (1895). Gerstein u. Kostanecki, Ber. 32, 318 (1899). Kostanecki u. Nijssli, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2257 (1899), 34, 3721 (1900).



Kämpferol.

Gelber Farbstoff aus Indigo.

Kämpferol und ein Kämpferolglykosid.

Schon im Jahre 1866 haben Volley und Grinsoz¹⁾ einen goldgelbe färbenden Farbstoff beschrieben, den sie aus Indigo durch Sublimation erhalten hatten. Er sublimierte bei 130°, war in Wasser wenig, aber in Soda mit gelber Farbe löslich. Noch früher erwähnte Henry²⁾ das Vorkommen eines gelben Farbstoffs in *Poligonum tinctorium*, einer Indigo liefernden Pflanze. Er wußte ihn durch Extraktion der trockenen Blätter mit Äther erhalten haben.

Erst vor kurzem hat Rawson³⁾ in Indigosorten aus Java das Vorkommen eines gelben Farbstoffes nachgewiesen, durchschnittlich in einer Ausbeute von 3 bis 4 Proz., doch in einem Falle bis zu 20 Proz. Diese Substanz löste sich in Alkalien mit tief gelber Farbe, sie sublimierte zum Teil beim Erhitzen und hatte die Eigenschaften eines Weizenfarbstoffes, indem sie auf Brombeize Färbungen erzeugte, ähnlich den mit Weinblättern oder Wau erhaltenen. Der Farbstoff konnte dem gepulverten Indigo leicht durch Behandeln mit Alkalien oder Ammoniak entzogen werden. Die Indigosorte, welche Rawson benutzte, war *Indigofera arrecta*.

Bergthell⁴⁾ gab noch unlängst an, daß der von Rawson beschriebene gelbe Farbstoff fast in allen in Pusa (Stadt in Hindostan, am Golf von Bengalen) fabrizierten Indigosorten (aus *Indigofera arrecta*) vorhanden gewesen sei, wenn auch nur in kleiner Menge.

Von A. G. Perkin⁵⁾ ist dieser gelbe Farbstoff eingehend und mit Erfolg untersucht worden.

Durch Sublimation von raffiniertem bengalischen Indigo, der 92 Proz. Indigotin enthält, unter beschränktem Luftzutritt, konnte zuerst eine kleine Menge eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{15}H_8N_2O_2$ erhalten werden⁶⁾. Es war aber jedenfalls nicht das „Indigogelb“ von Volley und Grinsoz, denn weder war es in Alkalien löslich noch sublimierte es unter 160°.

Von Herrn Rawson erhielt Perkin 3 g eines javanischen Indigos, der

¹⁾ Volley u. Grinsoz, Jahresb. 1866, S. 573 — ²⁾ Henry, Gmelins Handbuch der Chemie 1846, S. 50 — ³⁾ Rawson, Journ. Soc. Chem. Ind. 1899, 3, 251 — ⁴⁾ Bergthell, Report of the Indigo Station, Sirsiah, Calcutta 1906 — ⁵⁾ A. G. Perkin, Proceed. Chem. Soc. 20, 172 (1904), Journ. chem. Soc. 91, 435 (1907). — ⁶⁾ Derselbe, Proceed. Chem. Soc. 22, 198 (1906).

den gelben Farbstoff enthielt, er unterschied sich äußerlich nicht von gewöhnlich Indigo, gab aber mit Alkalien einen tief gelben Extrakt.

Die Probe löste Perkin in kochendem Alkohol und goß die grüne Lösung in Äther. Die Flüssigkeit wurde nun gut mit Wasser gewaschen, beim Verdunsten des Äthers blieb ein fester Rückstand, der aus verdünntem Alkohol und schließlich aus Essigsäure umkristallisiert wurde. Der Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}O_6$ bildete glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 27 bis 277°, er löste sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe.

Sein Acetylderivat, $C_{23}H_{18}O_{10}$, bildete, aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln vom Schmelzpt. 181 bis 182°. Aus Methylalkohol kristallisiert wurde der Körper beim Erhitzen bei 116° weich, bei 120° flüssig und bei höherem Erwärmen wieder fest, er schmolz schließlich bei 181 bis 182°. Gen so verhält sich das Tetraacetylderivat des Kämpferols (siehe Bd. II, S. 24) da alle anderen Eigenschaften des Farbstoffes, so auch sein Färbevermögen, mit denen des Kämpferols identisch sind, so ist kein Zweifel, daß der gelbe Farbstoff aus Indigo Kämpferol ist.

Auch in anderen Savaindigos konnte Kämpferol aufgefunden werden. Obgleich das Verfahren der Indigobarstellung in Java von den Holländern geheim gehalten wird, weiß man doch, daß drei Methoden benutzt werden oder wurden, sie werden beschrieben als: „Der neue Prozeß mit heißem Wasser“, „der neue Prozeß mit kaltem Wasser“ und „der alte Prozeß, in dem keine Chemikalien gebraucht werden“. In allen Proben von nach diesen drei Verfahren dargestellten Indigos konnte Kämpferol nachgewiesen werden, allerdings nur in Ausbeuten bis zu 0,2 Proz.

Das Glykosid: Kämpferitrin.

Es gelang Perkin, zu zeigen, daß Kämpferol im Indigo in Form eines Glykosides enthalten ist. Er benutzte dazu die getrockneten Blätter von *Indigofera arrecta*, einer Indigoart, welche in Natal heimisch ist, als schon lange in Java kultiviert wird.

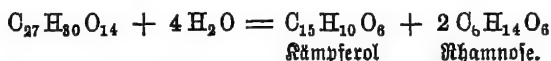
Die Blätter wurden während sechs Stunden mit dem zehnfachen Gewicht kochenden Wassers ausgezogen, der Extrakt wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit kochendem Alkohol (nach dem Vermischen mit Sand) aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde nach dem Konzentrieren mit Wasser behandelt, auf ein kleines Volumen eingedampft und filtriert. Aus dem Filtrat schieden sich beim Stehen Kristalle ab, welche zuerst mit Chloroform gewaschen, dann mehrere Male mit Wasser und endlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden.

Der lufttrockene Körper hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{30}O_{14} \cdot 3\frac{1}{2} H_2O$. Das Kristallwasser entweicht bei 100°, wird aber wieder aufgenommen bei Stehen an der feuchten Luft.

Diese Substanz, das Kämpferitrin, bildet glänzende, fast farblose Nadeln, sie werden beim Erhitzen bei 190 bis 192° weich und schmelzen bei 201 bis 202°. Sie ist nicht leicht löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol, Alkali

färben diese Lösungen schwach gelb. Wässriges Bleiacetat gibt keinen, Bleieffig aber einen schön gelben Niederschlag; Eisenchlorid erzeugt eine grünbraune Färbung.

Wird dieses Glykosid mit sehr verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit gekocht, so wird es gespalten in Kämpferol und Rhamnose nach der Gleichung:



Ein Glykosid des Kämpferols ist auch, wie A. G. Perkin gezeigt hat, das Robinin (aus *Robinia pseudacacia*) (siehe unten). Beide Glykoside besitzen keine färbenden Eigenschaften, sind aber jedenfalls voneinander verschieden, denn Robinin gibt bei der Hydrolyse Glykose und Rhamnose.

Was die Ausbeute an dem Glykosid betrifft, so liefern 250 g trockene Blätter etwa 1,5 g, doch bleibt noch viel davon in den wässrigen Mutterlaugen, woraus es nur schwer gewonnen werden kann. An Kämpferol werden ungefähr 2 Proz. erhalten, das würde 4 Proz. Kämpferitrin entsprechen. Die jungen Blätter enthalten mehr davon als die alten, in denen es ganz fehlen kann.

Was nun das Indigogelb von Volley und Erinsöz betrifft, so kann es mit Kämpferol nicht identisch sein.

Die Hydrolyse des Kämpferitrins kann wohl durch die Einwirkung eines Enzymes erfolgen. Andererseits, wenn, wie dies in Java geschieht, der rohe Indigoschlamm mit etwas Schwefelsäure gekocht wird, so muß das Glykosid durch diese gespalten werden, und das in Wasser schwer lösliche Kämpferol bleibt beim Indigo.

Robinin, Glykosid des Kämpferols.

Wie schon früher gezeigt worden ist (siehe oben, S. 16), enthalten die Blätter der *Robinia pseudacacia* Acacetin, einen Monomethyläther des Apigenins. Schon vor geraumer Zeit haben ferner Zwenger und Dronke¹⁾ in den Blüten derselben Pflanze ein Glykosid²⁾ des Quercetins aufgefunden, das Robinin. Indessen schien eine Revision dieser letzteren Arbeit angebracht, denn erstens besitzen diese Blüten keine färbenden Eigenschaften, und ferner war zur damaligen Zeit noch nicht bekannt, daß diese Flavonfarbstoffe Kristallwasser äußerst hartnäckig zurückhalten.

Die Akazienblüten wurden von A. G. Perkin²⁾ vier Stunden lang mit dem zehnfachen Gewichte kochenden Alkohols digeriert, der Rückstand wurde ausgepresst und noch einmal in ähnlicher Weise behandelt. Aus dem schwach grünen Extrakte schied sich beim Erkalten ein Wachs aus, von dem abfiltriert wurde. Dann wurde etwas eingedampft, in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt, der Alkohol war vorher durch Destillation entfernt worden. Die Kristalle, die sich beim Stehen der Lösung abschieden, wurden mit einer Mischung von

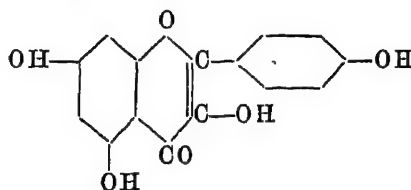
¹⁾ Zwenger u Dronke, Ann d Chem. Suppl. I, 263 (1861) — ²⁾ A G Perkin, Journ. chem soc 81, 473 (1902).

Alkohol und Chloroform gewaschen und dann mehrmals aus Wasser unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert.

190 g Blüten lieferten 1,76 g rohes Robinin. Robinin bildet blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz stimmte auf die Formel $C_{28}H_{42}O_{20}$, während Zwenger und Dronke früher die Formel $C_{26}H_{40}O$ aufgestellt hatten. Lufttrockenes Robinin enthält 8 Mol. Kristallwasser.

Kocht man das Glykosid mit verdünnter Schwefelsäure zwei Stunden lang, so werden im Mittel 38 Proz. Farbstoff erhalten. Dieser ist aber nicht Quercetin, sondern Kämpferol:

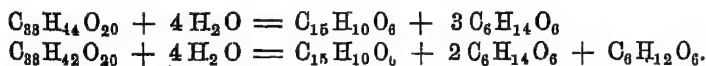


Es geht dies mit Sicherheit hervor aus den Eigenschaften des Acetylderivats und aus den Produkten der Kalischmelze (Phloroglucin und p-Oxybenzoesäure und nicht etwa Protocatechusäure).

Die bei der Spaltung des Robinins entstandenen Zucker wurden auf die gewöhnliche Weise isoliert. Nach dem Neutralisieren der schwefelsauren Lösung mit Bariumcarbonat gab die durch Eindampfen gewonnene Masse ein Osazon, das nach dreimaligem Kristallisieren aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 180° bildete. Da der Körper augenscheinlich nicht rein war, wurde er in Äther-Alkohol aufgelöst und mit Wasser gewaschen. Beim Verdunsten schied sich eine kleine Menge von Kristallen des Glukosazons aus.

Das Filtrat davon, das die Hauptmenge des Osazons enthielt, schied bei weiterem Verdunsten Kristalle aus, sie wurden nach dem Waschen mit einer Spur Äther aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Der Körper schmolz bei 180 bis 182°, es war das Osazon der Rhamnose. Es muß dahingestellt bleiben, ob die kleine Menge des gebildeten Traubenzuckers einer Verunreinigung entstammt, oder aber ob er einen integrierenden Bestandteil des Robinins selbst vorstellt.

Die Formel des Glykosids ist demnach $C_{28}H_{44}O_{20}$ oder $C_{28}H_{42}O_{20}$. Es ist sehr interessant, daß dieses Glykosid drei Zuckerreste enthält, die hydrolytische Spaltung vollzieht sich nach einer der beiden Gleichungen:



Robinin besitzt fast keine färbenden Eigenschaften.

Das Glykosid Robinin besteht demnach aus einer Verbindung von 1 Mol. Kämpferol mit 3 Mol. Rhamnose (ev. mit 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Glukose).

Die Farbstoffe von *Prunus spinosa*¹⁾.

Ein wässriges Extrakt von 200 g der Blüten von *Prunus spinosa* (Rosaceae), des gemeinen Schwarzdornes, wurde, mit Salzsäure versetzt, drei Stunden lang im Kochen erhalten, nach dem Erkalten wurde mit Äther extrahiert, wodurch eine braungelbe, kristallinische Masse erhalten wurde. Nach einigem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein Teil der Substanz in das Acetylderivat verwandelt. Der Schmelzpunkt zeigte indessen, daß ein Gemisch vorlag. Der Rest der Substanz wurde aus Eisessig umkristallisiert, es wurden auf diese Weise 0,8 g eines Körpers von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ erhalten, der blaßgelbe, glänzende Nadeln bildet, vom Schmelzp. 276° . Sie lösen sich in Alkalien mit blaßgelber Farbe. Das Acetylderivat (farbloße Nadeln) schmilzt zuerst bei 116° und dann wieder, höher erhitzt, bei 181 bis 182° . Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{15}H_8O_6(C_2H_5O)_4$.

Bei der Alkalischmelze wurden Phloroglucin und p-Drybenzoesäure erhalten.

Zusammen mit den färbenden Eigenschaften stimmt dies Verhalten genau mit dem des Kämpferols überein.

Die Eisessigmutterlaugen, die von der Umkristallisation dieses Kämpferols herstammten, ließen nach längerem Stehen an der Luft geringe Mengen eines Gemisches von Kämpferol und einem zweiten Körper ausfallen. Die Trennung konnte durch Umkristallisieren aus heißem Wasser durchgeführt werden. Der zweite, schwerer lösliche Teil gab ein Acetylderivat von der Zusammensetzung $C_{15}H_8O_7(C_2H_5O)_6$ (Schmelzp. 191°), es wurde verseift und lieferte dann ein in glänzenden gelben Nadeln (aus Alkohol) kristallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$, das alle Eigenschaften des Quercetins besaß.

Somit enthalten die Blüten des Schwarzdornes Kämpferol und Quercetin.

Farbstoff aus *Scutellaria altissima*.Scutellarein²⁾.

Aus einem mit 1 Proz. seines Volumens versetzten wässrigen Extrakte der Blüten und Blätter von *Scutellaria altissima*, einer Labiate des östlichen Europas, scheiden sich beim Stehen gelbe bis braune Nadeln ab. Dieses rohe Scutellarin läßt sich aus viel Alkohol umkristallisieren, und bildet dann strohgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_{12} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Der Schmelzpunkt liegt über 310° . Es ist in den meisten organischen Solventien, ausgenommen in heißem Eisessig, sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen roten Niederschlag, mit Eisenchlorid eine intensiv grüne, beim Erwärmen rote Färbung. Mit alkoholischer Kalilauge, Barytwasser und mit den Alkaliacetaten entstehen rotgelbe Niederschläge, die an der Luft spinatgrün werden,

¹⁾ A. G. Perkin und Phipps, Journ. chem. soc. 85, 56 (1904). —

²⁾ Molisch u. Goldschmidt, Wiener Monatsch. 22, 682 (1901).

dieselbe Grünfärbung erfolgt sogleich auf Zusatz eines Oxydationsmittels. In wässrigen Lösungen, in Ammoniak und in den Alkalicarbonaten löst sich die Verbindung mit tief gelber Farbe, durch Säuren wird sie daraus gefällt. Diese Lösungen reduzieren beim Kochen ammoniakalische Silber- und Fehling'sche Lösung. Rauchende Salz- und Bromwasserstoffsäure, sowie konzentrierte Schwefelsäure fällen aus einer Lösung oder Suspension in Eisessig gelbe oder orangefarbene, kristallinische Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

Acetylscutellarin: Weiße Kristalle vom Schmelzp. 267°.

Kalischmelze des Scutellarins. Als der Körper der Kalischmelze unterworfen wurde, konnte unter den Produkten der Reaktion para-Oxybenzoesäure nachgewiesen werden, daneben noch in sehr kleiner Ausbeute eine in großen Blättern kristallisierende Substanz.

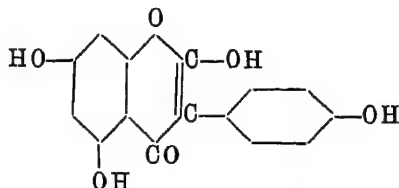
Da es nicht unwahrscheinlich schien, daß das Scutellarin das Glykosid eines zur Flavanonreihe gehörigen gelben Farbstoffes ist, — enthält es doch nur 2 Wasserstoffatome weniger als das Quercitrin —, so wurde eine Spaltung mit Schwefelsäure unter verschiedenen Bedingungen versucht.

Diese direkte Spaltung gelang nicht mit verdünnten Säuren, wohl aber folgendermaßen. Die oben erwähnte Schwefelsäureverbindung (aus Eisessig mit Schwefelsäure) liefert bei der Zersetzung mit Wasser einen neuen Körper von kleinerem Molekulargewicht, das Scutellarein, und die gleiche Substanz entsteht auch bei der Einwirkung von 30 bis 40 proz. Schwefelsäure auf das Scutellarin.

Scutellarein hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$ (also die Formel eines Tetraoxyflavons). Es ist eine gelbe, kristallinische Substanz, welche in Alkohol löslich ist, ebenso in Kalilauge mit gelber Farbe. Sie schmilzt erst oberhalb 300°. Eine alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat einen gelblichen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung. Bei der Kalischmelze lieferte das Scutellarein para-Oxybenzoesäure und Phloroglucin.

Sucht man nun für das Scutellarein die Formel eines Flavonderivates, so ist bemerkenswert, daß von allen bisher studierten Abkömmlingen dieser Reihe nur Kämpferol (vgl. Bb. I, S. 81; Bb. II, S. 21) bei der Kalischmelze p-Oxybenzoesäure gibt. Kämpferol ist aber zweifellos, worauf auch A. G. Perkin und Wilkinson¹⁾ hinweisen, nicht identisch mit dem Körper aus *Scutellaria altissima*.

Möglicherweise kommt dem Scutellarein die Formel eines α -Phenyl- γ -pyrons zu.



¹⁾ A. G. Perkin u. Wilkinson, Journ. chem. soc. 81, 585 (1902)

Quercetin-Glykoside.

Dsyritrin, Violaquercitrin, Myrticolorin.

A. G. Perkin¹⁾ ist es gelungen, zu beweisen, daß die bisher für verschieden betrachteten Glykoside des Quercetins, das Dsyritrin, das Violaquercitrin und das Myrticolorin, identische Körper sind.

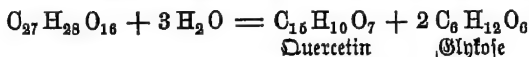
Dsyritrin ist das Glykosid aus den Blättern von Colpoön oom-
pressum (Vb. I, S. 69), es besteht aus 1 Mol. Quercetin + 2 Mol.
Glykose. Läßt man es mehrere Wochen über Schwefelsäure trocknen, so ent-
hält es 1 Mol. Kristallwasser und besitzt demnach die Zusammensetzung
 $C_{27}H_{28}O_{16} \cdot H_2O$. An der Luft nimmt es rasch noch 2 Mol. H_2O auf,
dieses Wasser verliert es erst vollständig beim Erwärmen auf 180° , hat dann
die Formel $C_{27}H_{28}O_{16}$. In ganz trockenem Zustande ist es sehr hygroskopisch,
es braucht nur eine Stunde an der Luft zu liegen, um das ganze Kristallwasser
wieder aufzunehmen.

Aus Wasser umkristallisiert, hat die Verbindung 3 Mol. Kristallwasser.

Violaquercitrin ist ebenfalls ein Glykosid von 1 Mol. Quercetin
mit 2 Mol. Glykose, es findet sich in den Blüten des Ackerstiefmütterchens,
Viola tricolor var. arvensis (Vb. I, S. 63). Es verhält sich genau
wie das Dsyritrin, das über Schwefelsäure getrocknete Produkt nimmt an der
Luft 2 Mol. Wasser auf, aus Wasser umkristallisiert, besitzt es 3 Mol. Kristall-
wasser, die erst bei 160° vollständig entweichen.

Myrticolorin. Dieses Glykosid findet sich in den Blättern von
Eucalyptus macrorhyncha, der Entdecker G. S. Smith hielt den
Zucker für Galaktose (Vb. I, S. 63), doch gelang es ihm neuerdings (Private-
mitteilung an A. G. Perkin), nachzuweisen, daß er Glykose ist. Auch diese
Substanz kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser und verhält sich genau so
wie die beiden anderen Glykoside.

Es ist demnach kein Zweifel, daß Dsyritrin, Violaquercitrin und
Myrticolorin ein und dieselbe Substanz sind. Bei jeder hydrolytischen Spal-
tung mit verdünnten Säuren werden sie alle nach der Gleichung:



erlegt in 1 Mol. Quercetin und 2 Mol. Glykose. Sie enthalten alle drei die
gleichen Mengen Kristallwasser und färben genau gleich. Wie früher schon
ergeigt wurde (Vb. I, S. 316), geben sie mit Kaliumacetat das gleiche Mono-
aluminiumsalz.

Diese Glykoside sind als solche Farbstoffe und zerfallen nicht schon
während des Färbens im Bade, wie das einige andere Farbstoffglykoside tun,
B. Ruberythrin säure und die Purpurglykoside. So färben Quer-
citrin und Dsyritrin ganz gleich, aber wesentlich verschieden von Quercetin

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 81, 477 (1902)

Auch Rutin (Bd I, S. 57), ein Glykosid des Quercetins mit 2 Mol. Rhamnose, färbt genau so wie die eben genannten Glykoside, woraus hervorgeht, daß in diesen Substanzen die zwei Zuckerreste mit dem Quercetin in gleicher Weise verbunden sein müssen. Es ist recht wahrscheinlich, daß diese Bindung an dem Brenzkatechinrest erfolgt, da die färbenden Eigenschaften auf eine Abwesenheit der ortho-Hydroxyle schließen lassen.

Farbstoff der Blüten von *Viola odorata* und *Trifolium repens*. Wie A. G. Perkin und E. Phipps¹⁾ gefunden haben, befindet sich in den Blüten des Veilchens und des Klee Quercetin in Form eines Glykosides. Der Nachweis konnte durch den Schmelzpunkt der Acetylderivate und die Produkte der Alkalischnmelze mit Sicherheit erbracht werden.

Der Farbstoff der Blätter der Bärentraube, *Arotostaphylus* *uva ursi*.

Im ersten Bande (S. 62) ist bereits eine vorläufige Untersuchung A. G. Perkins über den in den Blättern der Bärentraube enthaltenen Farbstoff mitgeteilt worden. Neben Ellagsäure und Gallotannin fand sich ein Farbstoff, der bei der Alkalischnmelze die gleichen Produkte lieferte wie Quercetin, sich aber von diesem dadurch unterschied, daß er in Alkalien mit tiefgrüner Farbe löslich war.

Eine neuere Untersuchung A. G. Perkins²⁾ ergab folgendes:

Der gelbe Farbstoff, der von der Ellagsäure durch Extraktion mit Alkohol getrennt worden war, hat die Zusammensetzung des Quercetins = $C_{15}H_{10}O_7$, sein Acetylderivat schmilzt bei 190 bis 192° (Acetylquercetin = 190 bis 191°). Die Substanz löste sich stets mit tiefgrüner Farbe in Alkalien. Es war nun sehr wahrscheinlich, daß diese grüne Farbe von einer kleinen Menge eines anderen Farbstoffes herrührte, und zwar von Myricetin (das sich mit grüner Farbe in Alkalien löst). Perkin versuchte zuerst, durch Stehenlassen der alkalischen Lösung an der Luft die Beimengung zu zerstören (durch Oxydation) oder die Substanz durch Überführung in das Monokaliumsalz oder die Acetylverbindung zu reinigen, doch ohne Erfolg. Endlich gelang dies durch Umnwandlung in die Bromderivate, da Dibromquercetin in Alkohol sehr wenig, Tetrabrommyricetin dagegen darin sehr leicht löslich ist. Das erhaltene Dibromquercetin wurde (nach Herzog³⁾) durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in Quercetin zurückverwandelt, und dieses löste sich nun mit ganz rein gelber Farbe in Alkalien.

Farbstoff der Blätter von *Haematoxylon Campechianum*.

In den Blättern des Blauholzes fand A. G. Perkin⁴⁾ Quercetin, begleitet von einer Spur Myricetin. Daneben ist noch Gallotannin vorhanden.

¹⁾ A. G. Perkin und E. Phipps, Journ. chem. soc. 85, 56 (1904) —

²⁾ A. G. Perkin, ibid. 77, 424 (1900) — ³⁾ Herzog, Monatsb. 18, 700 (1897) —

⁴⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 77, 426 (1900)

Farbstoffe der Blätter von *Rhus metopium*

Aus den Blättern von *Rhus metopium*, einer Sumachart, wurde von A. G. Perkin¹⁾ ein Gemenge zweier Farbstoffe erhalten, welche durch fraktionierte Kristallisation der Acetylderivate getrennt werden konnten. Die beiden Substanzen sind: Quercetin und Myricetin.

Farbstoff der Blätter von *Coriaria myrtifolia*.

Coriaria myrtifolia ist ein niederer Strauch, heimisch im südlichen Europa, er wird zum Schwarzfärben gebraucht. Er gehört zur Familie der *Coriariaceae*, die verwandt ist mit der der *Empetraceae*, er ist besonders im westlichen Mittelmeergebiet verbreitet, fehlt in Italien und im Peloponnes. Bei den Franzosen heißt die Pflanze „Redoul“. Schon Riban²⁾ fand darin ein giftiges Glykosid, das *Coriamyrtin*. Der Gerbstoff, der in ziemlich bedeutender Menge darin vorkommt, ist Gallotannin. A. G. Perkin³⁾ hat nachgewiesen, daß auch Quercetin in den Blättern der Pflanze enthalten ist.

Farbstoff der Thujablätter: Thujetin.

Im Jahre 1858 sind von Rochleder und Kawalier⁴⁾ in den grünen Teilen des Lebensbaumes, *Thuja occidentalis*, zwei interessante Stoffe aufgefunden worden, die zweifellos zur Quercetinreihe gehören, das Thujin und das Thujetin.

Thujin

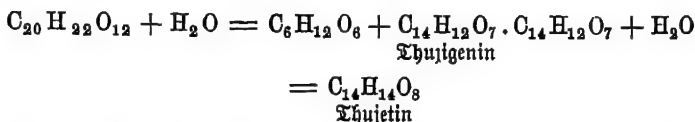
Frondes *Thujas* werden mit Alkohol ausgekocht, beim Erkalten scheidet sich etwas Wachs aus, von dem abfiltriert wird. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser und einigen Tropfen Bleizucker versetzt, von ausgefallenen Verunreinigungen wird filtriert. Das klare, braune Filtrat wird mit neutralem Bleiacetat behandelt, der gelbe Niederschlag in verdünnter Essigsäure gelöst, filtriert und das Filtrat mit basischem Bleiacetat gefällt. Der schön gelbe Niederschlag wird in Wasser verteilt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei muß durch Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und dann im Vakuum über Schwefelsäure eingedampft werden. Die allmählich sich ausscheidenden gelben Kristalle werden so oft aus verdünntem, kochendem Alkohol umkristallisiert, bis sie, mit Ammoniak versetzt, keine grüne Färbung mehr annehmen, sie sind dann frei von Thujetin. Das Thujin bildet glänzende, zitronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln von adstringierendem Geschmack. Es ist wenig in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich. Eine Lösung in Alkohol wird durch Alkalien gelb, bei Luftzutritt braunrot gefärbt, Eisenchlorid erzeugt eine dunkelgrüne Färbung. Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering, aus 240 Pfd. Frondes *Thujas* wurden nur einige Gramm erhalten.

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 77, 427 (1900) — ²⁾ Riban, Zeitschr. f. Chemie 1867, S. 663. — ³⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 77, 428 (1900). —

⁴⁾ Rochleder u. Kawalier, Wien. Abh. Ber. 29, 10 (1858), Journ. prakt. Chemie 74, 8 (1858)

Das Thujin hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_{12}$.

Die Verbindung ist ein Glykosid. Kocht man das Thujin in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, so wird es in Thujigenin und Glukose gespalten. Thujigenin ist aber wahrscheinlich nur ein Zwischenprodukt, das auch (siehe unten) in den Thujablättern in kleiner Menge vorkommt, es geht leicht unter Aufnahme von Wasser in Thujetin, das Endprodukt der Spaltung, über:



Thujetin¹⁾ scheidet sich direkt bei längerem Kochen einer weingeistigen Lösung des Thujins mit verdünnten Säuren in gelben Kristallen ab. Der Körper ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther löslich, Ammoniak färbt eine weingeistige Lösung prachtvoll blaugrün, ebenso erzeugt Kalilauge zuerst eine grüne Färbung, die allmählich, beim Stehen an der Luft, in Gelb und Rotbraun übergeht, Säuren fällen dann einen roten Körper. Bleiacetat und Bleizucker geben rote Niederschläge, Zinnchlorid färbt intensiv gelb, Silbernitrat läßt einen schwarzgrauen Niederschlag entstehen.

Kocht man Thujetin einige Zeit mit Barytwasser, so erhält man eine Säure, die Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{18}$, die gleiche Zersetzung erleidet auch das Thujin mit Barytwasser. Die Säure bildet zitronengelbe, mikroskopische Nadeln, in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leichter löslich.

Thujigenin. Versetzt man das bei der Darstellung von Thujin erhaltene Filtrat von diesem Körper mit verdünnter Salzsäure, erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Erhitzung und läßt erkalten, so scheidet sich Thujigenin ab²⁾. Der Körper bildet feine gelbe, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die alkoholische Lösung färbt sich mit Ammoniak blaugrün.

Thujigenin hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$, mit Chloracetyl gekocht, bildet es ein harziges Monoacetylderivat, $C_{16}H_{14}O_8$.

Über die Konstitution des Rhamnetins und des Rhamnazins.

Die Konstitution des Rhamnazins und des Rhamnetins, der zwei wichtigsten Farbstoffe der Gelbbeeren, war bis vor kurzem noch nicht vollständig aufgeklärt. Herzog³⁾ hat zuerst gezeigt, daß das Rhamnetin ein Monomethyläther des Quercetins ist. A. G. Perkin, zusammen mit

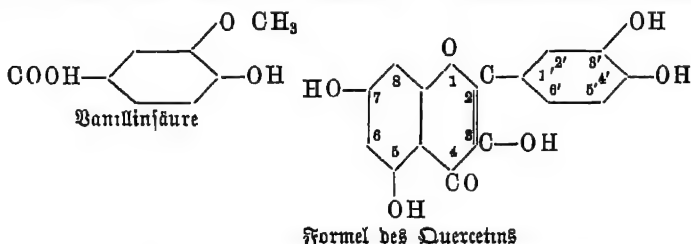
¹⁾ Wie Herr A. G. Perkin mir freundlichst mitteilte, ist das Thujetin nach seiner Untersuchung wahrscheinlich ein Gemenge von Quercetin und Myricetin —

²⁾ Die Angaben über die Bildung und die Gewinnung des Thujigenins sind sehr unklar, so daß es schwer ist, sich ein richtiges Bild von dieser Substanz und ihrer Darstellung zu machen — ³⁾ Herzog, Monatsb. 9, 648 (1888)

Geldard und Martin¹⁾, wies nach, daß Rhamnazin ein Dimethyläther desselben Farbstoffes, des Quercetins, ist

Im Rhamnetin war die Stellung der einzigen Methylgruppe noch nicht sicher, sie konnte die Hydroxyle 3 und 7 besetzen, 3' und 4' kamen nicht in Betracht, weil bei der Kalischmelze keine methylierte Protocatechusäure erhalten worden war (Bd 1, S. 38)

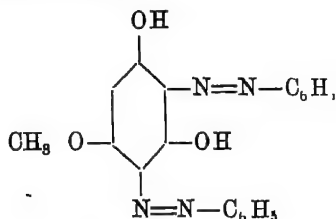
Im Rhamnazin war der Ort der einen Methylgruppe sicher, sie befindet sich in der Stellung 3', denn beim Kochen mit Kalilauge entsteht Vanillinäure



Die Stellung der beiden fraglichen Methyls konnte deshalb bisher nicht sicher ermittelt werden, weil, wie A. G. Perkin zeigte, die bei der Kalischmelze entstehenden Phloroglucinäther nicht zum Kristallisieren zu bringen sind. Es gelang ihm und Allison²⁾, diese Schwierigkeit zu heben, indem sie die Disazobenzolderivate dieser Spaltungsphebole darstellten; diese konnten leicht rein erhalten werden.

Rhamnetin sowohl als Rhamnazin wurden zu diesem Zwecke in der Weise zerlegt, daß durch ihre Lösung in verdünnter Kalilauge zwei Stunden lang Luft durchgeleitet wurde. Die bei dieser Aufspaltung sich bildenden Phenole wurden mit Diazoniumsulfat bei Gegenwart von Natriumcarbonat gekuppelt. Die rohen Azofarbstoffe wurden zuerst mit Alkohol behandelt, um eine harzige Masse zu entfernen, dann mehrere Male aus einem Gemische von Alkohol und Eisessig umkristallisiert.

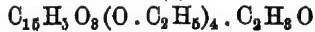
In beiden Fällen wurde derselbe Körper, nämlich der Disazobenzol-phloroglucinmonomethyläther:



erhalten. Daraus geht hervor, daß das fragliche Methyl im Rhamnetin sowohl als im Rhamnazin die gleiche Stelle besetzt hält, nämlich die Stellung 7, denn

¹⁾ A. G. Perkin u. Geldard, Journ. chem. soc. 67, 497 (1895), A. G. Perkin u. Martin, ibid. 71, 818 (1897) — ²⁾ A. G. Perkin u. Allison, ibid. 81, 469 (1902)

Dieser Körper war das Tetraäthylmonoacetylmorin.



Zur Verseifung wurde er mit alkoholischem Kali gekocht. Der so gebildete Morintetraäthyläther, $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_8 (\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, stellt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol blaßgelbe, prismatische Nadeln vor, die bei 126 bis 128° schmelzen und in kaltem Methylalkohol wenig löslich sind. Er gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem Tetramethyläther (Bd. I, S. 87).

(Über die färbenden Eigenschaften des Morins siehe unter. Die färbenden Eigenschaften der Farbstoffe der Flavonreihe. Über die Synthese des Morins siehe unter Synthesen in der Flavonreihe.)

Myricetin.

Myricetin ist zuerst von A. G. Perkin und Hummel¹⁾ in der Rinde von *Myrica nagi* aufgefunden worden, in der Folgezeit konnte es ferner in den Blättern von *Rhus coriaria*, *cotinus* und *metopium* nachgewiesen werden, dann noch in *Pistacia lentiscus* und in den Blättern von *Haematoxylum campechianum* (Bd. I, S. 46, 58, 60, 61, 62).

In *Myrica Gale* selbst, der in Nordeuropa, Norddeutschland, Dänemark, Skandinavien usw., ebenso im nördlichen England und in Schottland (*bog-myrtle*) überall verbreiteten, strauchartigen Pflanze, hat A. G. Perkin²⁾ Myricetin ebenfalls entdeckt. Die Ausbeute beträgt etwa 0,1 Proz.

Die Rinde der Pflanze scheint keinen Farbstoff zu enthalten. A. G. Perkin ist der Ansicht, *Myrica Gale* könne, da zu arm an Farbstoff, zum Färben nicht verwendet werden. Dennoch war die Pflanze einst in Skandinavien ein geschätztes Färbematerial.

A. G. Perkin³⁾ hat seine Untersuchungen über diesen Pflanzenfarbstoff fortgesetzt, er benutzte zu seiner Reinigung einen von Japan bezogenen Extrakt von *Myrica nagi*.

Der Extrakt wurde mit der 10fachen Menge Wasser ausgekocht, die erkaltete Flüssigkeit abelantiert und der Rückstand noch zweimal in derselben Weise behandelt. Nach dem Trocknen auf porosem Ton wurde der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, das Dekokt filtriert und verdunstet bis zur Krystallisation. Die Krystalle wurden abgesogen (das Filtrat enthält das Glykosid Myricitrin, siehe unten) und nun mit immer verdünnterem Alkohol gewaschen, bis die Waschwässer fast farblos abliefen. Zur Reinigung verwandelte Perkin die Substanz in das Äthylätherderivat (Schmelzpunkt des Hexaacetylmyricetins 211 bis 212° und nicht 203 bis 204°, wie früher angegeben) und versetzte dieses.

Das ganz reine lufttrockene Myricetin enthält (aus verdünntem Alkohol krystallisiert) 1 Mol. Krystallwasser $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei 160° entweicht dieses, und der reine, trockene Farbstoff schmilzt bei 355 bis 360° (vermutlich bei 357°).

¹⁾ A. G. Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 69, 1287 (1896). —

²⁾ A. G. Perkin, ibid. 77, 429 (1900). — ³⁾ Derselbe, ibid. 81, 203 (1902).

Tetrabrommyricetinäthyläther¹⁾, $C_{15}H_5O_8Br_4 \cdot C_2H_5$. Myricetin liefert, mit Brom in Eisessig behandelt, ein Tetrabromderivat, $C_{15}H_5O_8Br_4$ (Bd I, S. 47). W. G. Perkin und Phipps haben später durch Einwirkung von 3,4 g Brom auf 1,9 g Myricetin, gelöst in 20 ccm Alkohol, einen Tetra bromäthyläther erhalten. Nach zweitägigem Stehen verdünnte man mit Wasser und fällte damit eine kleine Menge Tetrabrommyricetin aus, nach mehr stündigem Stehen filtrierte man davon ab und fällte mit mehr Wasser der Äthyläther.

Zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bildet die Substanz farblose, sehr leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Beim Erwärmen werden sie bei 110° rot, sintern bei 132° und schmelzen unter Zersetzung bei 146°.

Myricetinpentamethyläther, $C_{15}H_5O_8(OH_3)_5$. Zu einer Lösung von 4 g Myricetin in kochendem Methyloalkohol, die einen Überschuß von Jodmethyl enthielt, wurde tropfenweise im Zeitraum von 1½ Tagen eine Äthylalkoholische Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd gefügt. Dadurch wurde einer Oxydation des Myricetins in alkalischer Lösung vorgebeugt. Der größte Teil des Alkohols wurde abdestilliert, das Produkt mit Wasser gefällt, mit Äther extrahiert und die Lösung mit Kalilauge gewaschen.

Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol stellte der Körper fast farblose, haarfeine Nadeln vor vom Schmelzp. 138 bis 139°, er ist wenig löslich in kaltem Alkohol. Er liefert ein Monoacetylderivat vom Schmelzp. 167 bis 170° (farblose Nadeln). Myricetin enthält demnach eine nicht methylierbare (also zu der CO-Gruppe ortho-ständige) Hydroxylgruppe.

Der Methyläther liefert ein gelbes Monokaliumsalz, leicht durch Wasser zersetzt.

Erhitzt man das Pentamethylmyricetin während drei Stunden auf 170 mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man als Spaltungsprodukte Gallussäuretrimethyläther und Phloroglucinmonomethyläther (nachgewiesen durch sein Disazobenzolderivat).

Myricetinhexäthyläther, $C_{15}H_5O_8(C_2H_5)_6$. Wird Myricetin analoge Weise mit Jodäthyl und Äthylalkohol behandelt, so entsteht ein Hexäthyläther. Er bildet fast farblose Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol vom Schmelzp. 149 bis 151°. Zersetzt man ihn mit alkoholischer Kalilauge bei 170°, so erhält man Gallussäuretriäthyläther und Phloroglucin diäthyläther.

Monokaliumsalz des Myricetins, $C_{15}H_5O_8K$. Fällt aus eine kochenden alkoholischen Lösung von Myricetin mit Kaliumacetat aus. Orange rote Nadeln, kochendes Wasser spaltet vollkommen.

Myricetinglykosid Myricitrin, $C_{21}H_{22}O_{11}$

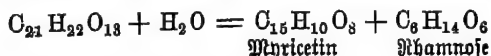
Aus dem oben erwähnten alkoholischen Filtrate, von der Reinigung des rohen Myricetins herrührend, fielen beim Stehen Kristalle aus. Sie wurde

¹⁾ W. G. Perkin u. E. Phipps, Journ. chem. soc. 85, 62 (1904)

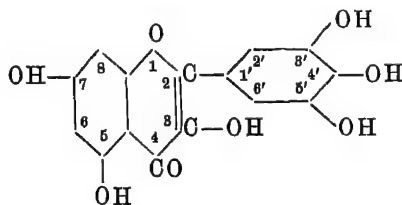
zuerst mit reinem, dann mit verdünntem Alkohol gewaschen, in heißem Wasser gelöst und von etwas ungelöstem Myricetin durch Filtration getrennt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle mußten noch einmal in derselben Weise behandelt werden, dann wurde der Körper zuerst aus Alkohol, schließlich aus Wasser umkrystallisiert.

Die neue Verbindung, das Myricitrin, ein Glykosid des Myricetins, bildet schwach gelbe, fast farblose Blättchen, sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 160° vollständig entweicht. Die wasserfreie Verbindung sintert beim Erwärmen bei 197° und schmilzt bei 199 bis 200°. Sie ist wenig löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Von verdünnten Alkalilösungen wird sie mit blaßgelber Farbe gelöst, an der Luft wird diese Farbe rasch braun. Wässriges Bleiacetat erzeugt eine gelatinöse, orangegelbe Fällung, alkoholisches Eisenchlorid eine tief grünschwarze Färbung. Dies Glykosid färbt gebeizte Wolle fast genau so an wie Quercitrin.

Als Myricitrin kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht wurde, entstand neben Myricetin ein Zucker, der durch sein Osazon als Rhamnose erkannt wurde. Die Spaltung verläuft nach der Gleichung

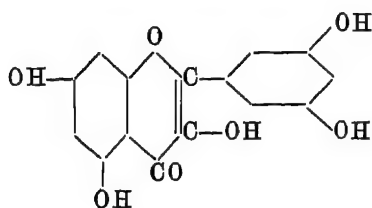


Was die Konstitution des Myricetins betrifft, so kommt ihm, wie schon früher gezeigt wurde, mit Sicherheit die Formel



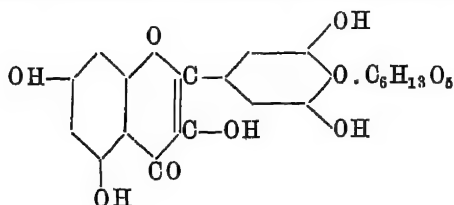
zu. Es ist nun interessant, daß der Körper zwar ein Pentamethyl, daneben aber ein Hexäthylderivat liefert. Doch ist dies Ergebnis nicht ein vereinzelt dastehendes. So gibt z. B. Luteolin Trimethyl- und Tetraäthylluteolin. Was die Konstitution des Glykosides Myricitrin betrifft, so ist darüber folgendes zu sagen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Zuckerrest an einem der orthoständigen Hydroxyle sich befindet. Quercetin, Myricetin und Fisetin färben in gleicher Stärke und im gleichen Charakter. Dasselbe gilt auch für Quercitrin und Rhamnetin, in letzterem steht die Gruppe $-\text{O} \cdot \text{CH}_3$ in der Stellung 7. Die Hydroxyle 5 und 7 kommen demnach für die färbenden Eigenschaften nicht in Betracht.

Andererseits färben Quercitrin, Myricitrin und Morin fast genau gleich, und zur Formel des Morins gelangt man, wenn man dem Myricetin ein Hydroxyl in 4' wegnimmt.



Morin.

Demnach wäre die Konstitutionsformel des Myricetrins



IV. Farbstoffe, welche den Flavonen nahestehe, deren Konstitution aber noch nicht sicher bekannt ist.

Der Farbstoff der Baumwollblüten.

Gossypetin.

Zu den vielen in Indien benutzten Pflanzenfarbstoffen gehören auch die Blüten von *Gossypium herbaceum*, der Baumwolle. Sie werden wie es scheint, besonders im Distrikt von Manipur gebraucht (Dictionary of the Economic Products of India). Warble (Dyes and Tans of India) berichtet, daß er mit Baumwollblüten Färbungen erhielt, die ein reines Gelb, ein grünliches Gelb, ein orangerötliches und ein bräunliches Gelb bildeten. Er hielt die Blüten für reich an Farbstoff, und nach seiner Meinung besitzt dieser dieselben färbenden Eigenschaften wie die Blüten der *Butea frondosa*.

Auch die Baumwollsammen enthalten einen Farbstoff, der durch Säuren in das sog. Baumwollsammenblau umgewandelt wird.

Dies ist später von Marchlewski untersucht worden [Die Chemie des Gossypöles¹⁾]. Dieser Farbstoff ist nicht identisch mit dem der Blüten. Übrigens befindet sich auch in der Rinde ein Farbstoff (Wayne, 1872, Stähle 1876), der dem der Blüten in einigen Punkten gleicht.

Von A. G. Perkin²⁾ ist der Baumwollblütenfarbstoff genau untersucht worden³⁾

¹⁾ Ruhlmann, Compt. rend. 53, 444 (1861) & Marchlewski, Anzeigen d. Akad. d. Wissensch. Krakau 1897. — ²⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. —

³⁾ Im Anhang zum ersten Bande (Bd. I, S. 317) schon kurz erwähnt

Der Farbstoff befindet sich größtenteils als Glykosid in den Blüten. Sie werden mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Extrakt wird auf ein kleines Volumen eingedampft, mit Wasser behandelt und mit Äther ausgeschüttelt zur Entfernung von Wachs und Chlorophyll. Die braune wässrige Lösung, die das Glykosid enthält, wird eine halbe Stunde mit etwas Schwefelsäure im Kochen gehalten, der beim Abkühlen ausfallende gelb-grüne flockige Niederschlag, aus rohem Farbstoff bestehend, wird abgesogen und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung löst man in wenig Alkohol und gießt in Äther, wodurch eine teerige Masse abgeschieden wird; die klare Flüssigkeit wird mehrfach mit Wasser gewaschen, bis die Waschwässer nicht mehr gefärbt sind. Man dampft man zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt etwa 1 Proz. an Rohprodukt.

Gossypetin, $C_{16}H_{12}O_8$

Der reine Farbstoff, das Gossypetin, wird durch Verseifung seines Acetylderivates erhalten, er bildet glänzende gelbe Nadeln und gleicht sehr dem Quercetin. Er ist ziemlich leicht in Alkohol, doch nur wenig in Wasser löslich. Gegen Alkalien und Ammoniak verhält er sich ähnlich wie Myricetin, er löst sich zuerst mit orangeroter Farbe, doch verändert diese sich bald zu Grün und Schmutziggelb, besonders beim Schütteln mit Wasser. Eine alkoholische Lösung von Bleiacetat erzeugt in der Kälte einen tief roten Niederschlag, beim Kochen wird er schmutzig braun. Eisenchlorid (in Alkohol) färbt dunkel olivgrün. In Schwefelsäure löst sich der Körper mit orangeroter Farbe.

Gossypetinsulfat, $C_{16}H_{12}O_8, H_2SO_4$. Versetzt man eine kochende Lösung von Gossypetin in Eisessig mit Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten glänzende orangerote Nadeln ab, sie werden durch Wasser sofort zersetzt.

Gossypetinchlorhydrat bildet orange Nadeln (konnte nicht analysiert werden).

Gossypetiniodhydrat, $C_{16}H_{12}O_8 \cdot HI$. Feine orangerote Nadeln. Beständiger als das Chlorhydrat.

Monokaliumsalz des Gossypetins, $C_{16}H_{11}O_8K$. Aus einer kochenden alkoholischen Lösung von Gossypetin fällt Kaliumacetat ein orangegelbes kristallinisches Pulver, das unlöslich in Alkohol und nur wenig in Wasser löslich ist. In kochendem Wasser löst es sich, wird aber hydrolytisch gespalten. Es verhält sich also genau wie die zahlreichen von Bertin aufgefundenen Kaliumsalze der Flavonfarbstoffe.

Hexaacetylderivat, $C_{16}H_6O_8(C_2H_5O)_6$. Entsteht beim 6stündigen Kochen des Gossypetins mit Essigsäureanhydrid. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 222 bis 224°, sie sind leicht in Essigsäure, aber nur spärlich in Alkohol löslich.

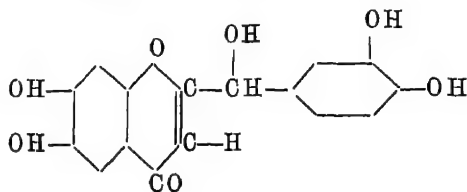
Alkalischnmelze. Beim Schmelzen des Gossypetins mit Alkalien entstanden Phloroglucin und Protocatechusäure.

Gossypetin erzeugt auf gebleichter Wolle folgende Färbungen

Tonerde: blasses Drangebraun, Zinn: Drangerot, Chrom: b Braun; Eisen: tiefes dunkles Oliv. Ist im Färbebad Kalk anwesend oder so sind die auf Tonerde erhaltenen Farben sehr verschieden, offenbar, weil bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden der Farbstoff rasch oxidiert. So erhält man auf mit Tonerde gebeizter Wolle bei Gegenwart von Kalk tiefes Gelbolive, auf Baumwolle unter diesen Bedingungen und auch ohne Kalk daselbe Gelbolive, während ein Zusatz von Essigsäure ein Braunorange ergibt.

Die Baumwollblüten selbst färben wesentlich anders als das Gossypetin: Tonerde: dunkles Gelb, Zinn: Drangebraun, Chrom: b Braungelb; Eisen: dunkles Olive. Eine wirkliche Ähnlichkeit zwischen den beiden Eigenschaften der Baumwollblüten und denen der *Butea frondosa*, wie Wardle behauptet (siehe oben), existiert nicht.

Das Gossypetin muß entweder ein Glied der Flavongruppe selbst sein oder sehr nahe stehen. Es enthält sechs Hydroxylgruppen, zwei davon stehen einander in der ortho-Stellung; ferner ist ein Brenzcatechin- und Phloroglucin-Kern vorhanden. Dies führt zu einer Formel



Saponarin und Vitegin.

Saponarin, ein Glykosid des Vitegins

Gewisse Pflanzen enthalten im Zellsafte der Epidermiszellen der Blätter eine Substanz, welche durch Jod blau gefärbt wird. Wie bei der Stärkeschwinde die Farbe beim Erwärmen und erscheint wieder nach dem Abkühlen. Aus diesem Grunde ist diese Verbindung oft als „Stärke“ bezeichnet worden, so von ihrem Entdecker Sanio¹⁾. Schenk²⁾ hatte indessen schon Zweifel der Richtigkeit dieser Auffassung, und Nägeli³⁾ erklärte, daß man es hier mit Stärke zu tun habe. Dufour⁴⁾ fand diese Substanz in etwa 2 Spezies von Phanerogamen auf (Eine Zusammenstellung der Literatur findet man bei Barger).

Dr. Barger⁵⁾ hat diese Verbindung aus *Saponaria officinalis* dem Seifenkraute, in dem sie in verhältnismäßig reichlicher Menge kommt, dargestellt und sie Saponarin genannt. Sie ist ein Glykosid des Farbstoffes Vitegin.

¹⁾ Sanio, Botanische Zeitung 15, 420 (1857). — ²⁾ Schenk, Eben 497 u. 555 (1857). — ³⁾ Nägeli, Beiträge zur wissenschaftlichen Botanik (1860). — ⁴⁾ Dufour, Bull. soc. vaud. Scienc. nat 21, 227 (1883). — ⁵⁾ Dr. Barger, Journ. chem. soc. 89, 1210 (1906).

Saponarin

Das getrocknete Material wird mit dem 10- bis 20fachen Gewichte Wasser während einer halben Stunde mehrfach ausgekocht. Die durch Leinen filtrierten Extrakte werden nach dem Ansäuern mit Essigsäure während mehrerer Wochen sich selbst überlassen, es scheidet sich allmählich ein grauer Niederschlag aus. Mit wenig Wasser angerührt trägt man ihn in eine kochende 1proz. Sodab Lösung ein, worin fast alles sich mit gelber Farbe auflöst. Zusatz von Bleiacetat zu dieser Lösung fällt Gummi und andere Verunreinigungen aus. Aus dem Filtrate davon scheidet sich beim Stehen in einigen Wochen das rohe Saponarin aus, doch enthält es noch 30 Proz. Verunreinigungen. Die Reinigung gestaltete sich ziemlich schwierig.

Die Substanz wurde in kochendem Pyridin gelöst, die dunkle Flüssigkeit wurde filtriert und das Filtrat im Wasserbade im Vakuum eingedampft. Den schwarzen stropösen Rückstand löste man in heißem Wasser, verdünnte die Lösung mit Wasser und ließ stehen. Dabei schieben sich mikroskopische Näbelschen von Saponarin ab.

Saponarin bildet nach dem Trocknen an der Luft ein weißes, nach dem Trocknen im Vakuum ein schwach gelbliches Pulver. In kaltem Wasser ist es unlöslich, dagegen wird es leicht von kausischen und kohlen-sauren Alkalien, besonders in der Wärme, mit intensiv gelber Farbe aufgenommen. In Mineral-säuren löst es sich mit schön gelber Farbe, die Lösung in Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz. Beim Verdünnen solcher Lösungen fällt das Saponarin nicht sogleich aus, dies ist charakteristisch für den Körper, denn in solchen „Pseudolösungen“ wird es durch Jod in Jodlaktum blau oder violett gefärbt, was zu seiner Entdeckung führte. Die Farbe verschwindet beim Erwärmen und kehrt beim Abkühlen zurück. Auch beim Verdünnen mit wenig Alkohol oder mit viel Wasser verschwindet die blaue Farbe.

Aus einer mit etwas Jod versetzten Lösung in verdünnter Essigsäure gelingt es, durch vorsichtiges Verdunsten blaue Näbelschen zu erhalten. Von Stärke unterscheidet sich ferner Saponarin dadurch, daß seine Lösung durch Eisenchlorid rötlich braun, durch Alkalien gelb gefärbt wird. Basisches Bleiacetat erzeugt einen gelben Niederschlag. In den meisten Lösungsmitteln ist Saponarin nicht oder nur wenig löslich, ausgenommen in Pyridin. Der Körper zerfällt sich beim Erwärmen bei 231 bis 232°, in einem auf 230° vorgewärmten Bade schmilzt er bei 236°.

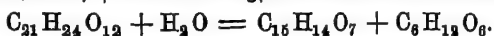
Das Glykosid ist linksdrehend, 0,924 g in 100 ccm Pyridin gaben im 1 dm-Rohre $[\alpha]_D - 7,90^\circ$.

An der Luft getrocknet ist der Körper wasserhaltig, bei längerem Stehen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verliert er das Wasser aber vollständig und ist dann sehr hygroskopisch.

Saponarin hat in trockenem Zustande die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{12}$, und die Ermittlung des Molekulargewichtes gab auf diese Formel stimmende Zahlen. Auch die Analyse des Bleisalzes stimmte damit überein.

Enneaacetylaponarin, $C_{21}H_{15}O_{12} (C_2H_3O)_9$. Das Acetylderivat bildet sich bei kurzem Kochen des Saponarins mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure. Es besteht aus mikroskopisch kleinen gekrümmten, in heißem Alkohol leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 185°. $[\alpha]_D$ (in Essigester) — 5,33°. Acetylaponarin wird weder durch Jod noch durch Alkalien oder Eisenchlorid gefärbt.

Verseifung des Saponarins. Kocht man das Glykosid mit verdünnten Mineralsäuren, so wird es langsam im Sinne der Gleichung gespalten



Der dabei entstehende Zucker ist Glukose (nachgewiesen durch das Osazon).

Um den zweiten Bestandteil zu erhalten, kocht man am besten 10 g des Glykosides während 16 Stunden mit 200 ccm einer 2proz. Schwefelsäure und filtriert von einer geringen Menge eines Teeres ab. Beim Stehen scheidet sich ein brauner Sirup aus, der, nach dem Abdekantieren der wässrigen Flüssigkeit, in ein wenig Alkohol aufgenommen wird. Aus dieser Lösung fällt nach einiger Zeit eine kleine Menge einer kristallinischen Substanz aus.

Vitexin

Das Spaltungsprodukt des Saponarins erwies sich als identisch mit dem von A. G. Perkin¹⁾ im „Puriri“, im Holze von *Vitex littoralis* aufgefundenen Farbstoff Vitexin (Bb. I, S. 73). Die Ausbeute an diesem Körper wurde noch vermehrt, als die mit Baryt neutralisierte, abdekantierte schwefelsaure Lösung gekocht wurde. Die Ausbeute überstieg aber nie 13 Proz. der theoretisch möglichen, denn der größere Teil des Glykosids ist in eine amorphe Substanz verwandelt worden, das Saponaretin.

Daß das Vitexin aus Saponaretin dasselbe ist, wie das aus *Vitex littoralis*, ist zuerst von A. G. Perkin vermutet worden. Eine genaue vergleichende Untersuchung bestätigte diese Annahme vollkommen. Die Farbstoffe selbst sowohl als ihre Acetylderivate besaßen die gleichen Eigenschaften.

Das Pentaacetylderivat, $C_{15}H_9O_7 (C_2H_3O)_5$, bildet, aus Eisessig umkristallisiert, mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 257 bis 258° (Perkin gibt 251 bis 256° an). Die beiden Vitexine lieferten beim Kochen mit konzentrierten Alkalilösungen oder beim Schmelzen mit Kali *para*-Oxyacetophenon, *para*-Oxybenzoesäure und Phloroglucin.

A. G. Perkin²⁾ hatte seinerzeit dem Vitexin aus *Vitex littoralis* die Formel $C_{15}H_{14}O_7$ oder $C_{17}H_{16}O_8$ erteilt, da er aus jener Substanz Tetranitroapigenin erhalten hatte, und er betrachtete das Vitexin als ein sehr beständiges Glykosid des Apigenins, $(C_{15}H_{10}O_5)$. Eine von G. Barger ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichtes stimmte indessen besser auf die Formel $C_{15}H_{14}O_7$.

Die durch Behandeln von Vitexin mit verdünnter Salpetersäure entstehende Nitroverbindung (Bb. I, S. 75), die aus Nitrobenzol in citronengelben Nadeln

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 73, 1019. — ²⁾ Derselbe, ibid. 77, 422.

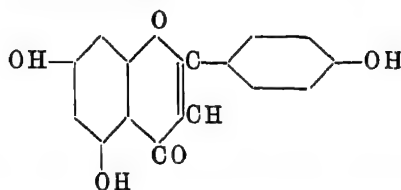
in Schmelzp. 239 bis 241° erhalten wird, von der Zusammensetzung $C_{15}H_8O_6(NO_2)_4$, ist wahrscheinlich identisch mit Tetranitroapigenin.

Sie ist sehr wenig in Alkohol, leicht in Eisessig löslich, mit Nitrobenzol kocht daraus die Verbindung $C_{15}H_8O_6(NO_2)_4 + C_6H_5NO_2$. Orangefarbene Substanz, Schmelzp. 238 bis 240°.

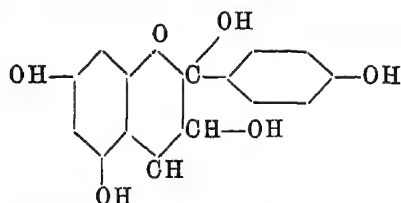
Von A. G. Perkin sind die färbenden Eigenschaften der beiden Vitezine und von Saponarin untersucht worden. Sie färben mit Chrom gebeizte Wolle blassgelb, Eisenbeize schwach braun an, alle drei verhalten sich gleich und besitzen ein geringes Färbvermögen.

Die Konstitution des Vitezins

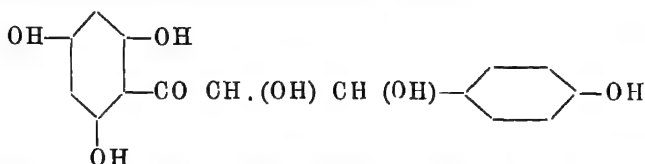
Schon A. G. Perkin hat den nahen Zusammenhang zwischen Apigenin und Vitezin hervorgehoben, er war der Ansicht, Vitezin sei ein Apigenin mit einer Seitenkette und glaubte später, diese Seitenkette wäre ein Zuckerrest. Da aber die Formel des Vitezins $C_{15}H_{14}O_7$ ist, so kann dies nicht möglich sein. Apigenin hat die Konstitution



Die zwei neuen Hydroxyle des Vitezins werden wahrscheinlich im Pyron-Ring sich befinden, denn nur so wird die Bildung von Tetranitroapigenin und von p-Drybenzoesäure verständlich. Dies führt zu der Formel



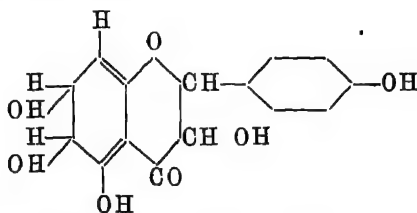
oder zu der eines entsprechenden Chalkonderivates



Abdings haben diese Formeln sechs Hydroxyle, während doch im Acetylvitezin sieben enthalten sind, vielleicht aber entzieht sich eine der Hydroxylgruppen der Acetylierung. Acetylsaponarin besitzt neun Acetylreste. Gibt man dem Glykose-

reife die Struktur eines α - γ -Anhydrides, so würde er vier Hydroxylgruppen enthalten, der Biterinteil demnach fünf, nach der Hydrolyse sechs.

A. G. Perkin hat (brieflich) Barger eine andere Formel vorgeschlagen die einen reduzierten Phloroglucin Kern enthält



Jedenfalls gehört Biterin einer neuen Klasse von Farbstoffen an, die den Flavonen sehr nahe stehen und sich von diesen durch den Mehrgehalt von 2 Mol Wasser unterscheiden.

Saponaretin.

Saponaretin ist das Hauptprodukt der hydrolytischen Spaltung des Saponarins mit verdünnten Säuren. Aus der sauren Lösung scheidet es sich beim Erkalten als dunkelgelber Sirup ab, von dem schwerer löslichen Biterin trennt man es, wie oben angegeben, durch Behandeln mit Alkohol. Auch an der alkoholischen Mutterlauge von der Reinigung des Biterins scheidet es sich beim Eindunsten auf dem Wasserbade ab. Löst man den zurückbleibenden Sirup in Alkohol und verdunstet diesen noch einmal, um alles Wasser zu entfernen, so gewinnt man das Saponaretin in Form eines gelben Pulvers. An den letzten Filtraten der sauren, oben erwähnten Lösung scheidet sich beim Stehen allmählich eine feste Substanz ab, die aus Sphärokrystallen besteht, welche in einer gelatinösen Masse eingebettet sind. Man kann aus heißem Wasser umkrystallisieren und erhält den Körper in undeutlichen Krystallen. Im allgemeinen ist er sehr schwer krystallinisch oder fest zu erhalten, die Verbindung konnte deshalb bis jetzt nie ganz rein gewonnen werden. Die trockene Substanz zerfällt allmählich oberhalb 200°. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in den übrigen organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich.

Krystallisierte Derivate konnten nicht erhalten werden.

Saponaretin gleicht in seinem Verhalten sehr dem Biterin, auch hat es die gleiche Zusammensetzung, $C_{15}H_{14}O_7$, wie dieses. Möglicherweise ist es identisch mit dem von A. G. Perkin¹⁾ gefundenen Homobiterin, denn es gibt wie dieses bei der Kalischnmelze Phloroglucin und p-Drybenzoesäure, auf gegenüber Lösungsmitteln verhält es sich ganz ähnlich.

A. G. Perkin gab dem Homobiterin die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O$

Rhamnosutin.

Bei der Untersuchung der Farbstoffe der Beeren von *Rhamnus cathartica* haben Tschirch und Polacco²⁾ neben dem oben beschriebenen Rhamn

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 73, 1019 (Bd. I, S. 75). — ²⁾ Tschirch u. Polacco, Arch. d. Pharm. 238, 459 (1900)

trin (s. Xanthonfarbstoffe) noch andere Körper aufgefunden, welche möglicherweise zur Reihe der Flavone gehören.

In der alkoholischen, beim Reinigen des Rhamnocitrins erhaltenen Mutterlauge sind zwei Körper, ein gelber, das Rhamnolutin, und ein orangefarbiger, das Rhamnochrysin, enthalten, letzterer aber in einigermaßen erheblicher Menge nur in alten Früchten. Gekennzeichnet werden die beiden durch Behandeln mit Toluol, darin ist Rhamnolutin unlöslich. Rhamnolutin bildet, aus Alkohol unter Wasserzusatz kristallisiert, kleine intensiv kanariengelbe Nadeln, sie sintern bei 240° und schmelzen über 260° . Unlöslich in Wasser, Benzol und Toluol, wenig löslich in heißem Chloroform und Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Alkalien nehmen mit orangegelber Farbe auf, Säuren fällen daraus gelbe Flocken.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt sehr stark eine meergrüne Fluoreszenz, noch in einer Verdünnung von 5:5000000 bemerkbar, das Spektrum ist dasselbe wie beim Rhamnocitrin. Dichte Schichten lassen nur rot und Orange durch.

Salpetersäure färbt tief rot, Eisenchlorid schwarzgrün, Kupferacetat gibt einen schmutziggroßen, essigsaures Blei einen orangefarbenen und Barytwasser einen orangegelben Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird stark reduziert, beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silber Spiegel.

Rhamnolutin färbt Eisenbeize grünbraun und Alaunbeize mariengelb, die Farben sind sehr schön und haltbar.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_6$, er ist also isomer mit Luteolin und Fisetin.

Tetraacetylderivat, $C_{15}H_4O_2(O_2C_2H_5O)_4$. Kristallisiert aus Alkohol in seidenglänzenden, weißen Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183° .

Was nun die Konstitution des Rhamnolutins betrifft, so dürfte es vielleicht ein noch unbekanntes Tetraoxyflavon sein, wenn es, was wahrscheinlich, ein Flavonderivat ist.

Rhamnochrysin

Der zweite Körper aus der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das Rhamnocitrin auskristallisiert war, ist nur in sehr kleiner Menge in den Früchten enthalten. Er unterscheidet sich vom Rhamnolutin durch seine (wenn auch geringe) Löslichkeit in Toluol. Er kristallisiert aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226° .

Er hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_7$. Es ist nicht unmöglich, daß ein Oxydationsprodukt des Rhamnocitrins ist, dafür spricht, daß der Körper in alten Beeren in größerer Menge vorhanden ist als in frischen.

β -Rhamnocitrin.

Das mit Äther ausgeschüttelte wässrige Perkolat wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert, dann mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert, dabei scheidet sich neben

Rhamnocitrin noch ein zweiter Körper ab, der sich rascher und mehr pörmig zu Boden setzt als jenes. Dieser Körper, das β -Rhamnocitrin, fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und in Chloroform, spurenweise löst er sich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. Im alkalischen zeigt er dieselben Reaktionen wie das Rhamnocitrin, nur reduziert er viel leichter Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, wird er von konzentrierter Salpetersäure rot, nicht braunrot gefärbt. Kristalle (aus Alkohol durch Zusatz von Wasser) sind kleiner als die Rhamnocitrins. Der Körper schmilzt oberhalb 260° .

Das β -Rhamnocitrin färbt Beizen tiefer und dauerhaft als das Rhamnocitrin.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_6$, ist also isomer dem Rhamnocitrin und verschieden vom Rhamnetin, $C_{12}H_{10}O_5$, dem Stoff der Kreuzbeere, *Rhamnus tanctoria*, den man hier hätte erwarten können. Auch enthält er keine Methoxylgruppe.

Das Acetylderivat, $C_{18}H_8O_8(OC_2H_5O)_2$, kristallisiert aus 100% Alkohol in weißen Nadeln, die bei 190 bis 191° schmelzen.

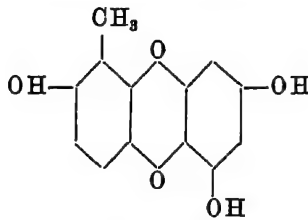
„Unter all den verschiedenen Körpern, die bis jetzt in den Früchten *Rhamnus cathartica* gefunden worden sind, würden sich die Rhamnocitrine am meisten dem Körper nähern, welchen Schützenberger als β -Rhamnetin (Vb. I, S. 40) bezeichnet und dem er die Formel $C_{18}H_{12}O_6$ gibt“ (Tesi und Polacco).

Bei einem Versuche, das β -Rhamnetin mit alkoholischem Kali zu fällen, konnte mit Sicherheit Phloroglucin nachgewiesen werden. Aus der Äther ausgeschüttelten hydrolysierten Lauge konnte ein anfangs süß, dann und krausend schmeckender Sirup isoliert werden. Es scheint demnach, daß Rhamnocitrine als Glykoside in den Früchten enthalten sind.

Rhamnonigin.

Die schon mit Wasser erschöpften Früchte wurden mit 1 Proz. Ammoniak ausgezogen. Die ersten Extrakte waren grün, die späteren rot, schließlich dunkelrot. Die letzteren wurden mit Salzsäure versetzt, der ausgewaschene Niederschlag wurde mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdampft, der Rückstand verdünntem Ammoniak aufgenommen, mit Salzsäure neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt und dies so oft wiederholt, bis aus der ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure rein gelbe Flocken sich abschieden. Dieser Niederschlag ist das Rhamnonemodin, hat die Zusammensetzung (nach einer einzigen Analyse) $C_{16}H_{10}O_5$. Er gleicht in seinem ganzen Verhalten außerordentlich Frangulaemodin, gibt dieselben charakteristischen Reaktionen wie die Frangulaemodine. B. Die schöne rote Farbe mit Ammoniak und schmilzt bei 254 bis 255° [Frangulaemodin nach Osterle¹⁾ bei 250°]. Die Formel des Rhamnonemodins ist die eines Trioxymethylanthrachinones.

¹⁾ Osterle, Arch. d. Pharm. 1899, S. 690.



Jedoch ist die Stellung der Hydroxyle noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Rhamnonigrin.

Die mit Wasser ausgezogenen Beeren wurden mit Alkohol gekocht, der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wodurch Fett und Chlorophyll beseitigt werden konnten. Dann wurde nacheinander mit Äther, Aceton und Alkohol ausgezogen. Es blieb schließlich Rhamnonigrin zurück.

Das Rhamnonigrin gibt beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure, beim Kochen mit alkoholischem Kali Emodin. Nach Tschirch sind die Nigrine Umwandlungsprodukte der primären Glykoside oder ihrer Spaltungsprodukte in unlösliche Verbindungen, die durch die verschiedensten Bestandteile der Droge entstehen können. Ein großer Teil des Emodins und der Emodinverbindungen dürfte bei der Behandlung der Droge, besonders mit Ammoniak, in Nigrine verwandelt werden. Für Monigrin haben Tschirch und Pedersen¹⁾ die Formel $C_{22}H_{18}O_8$ aufgestellt.

Rhamnus cathartica heißt so viel als der „abführende“ Rhamnus. Tschirch und Polacco haben noch nachgewiesen, daß die Farbstoffe, die in den Wegebornbeeren enthalten sind, die purgierenden Wirkungen dieser Droge nicht hervorbringen, wahrscheinlich bedingen die leicht zersehblichen Emodin-glykoside diese Eigenschaft.

Der japanesische Farbstoff Fufugi.

Bis vor kurzem scheint in Japan ein Farbstoff, genannt Fufugi, häufig zum Färben für Gelb gebraucht worden zu sein. Das Farbmateriale ist das Holz eines Baumes. A. G. Perkin und S. Phipps²⁾, denen wir eine Untersuchung dieses Farbstoffes verdanken, erhielten ihn in Form von kleinen, rechteckigen, gelbbraunen Kuchen, die aus einem Extrakt gepreßt oder geformt waren.

Das gepulverte Material (410 g) wurde mit der 10fachen Menge kochenden Wassers extrahiert, die Lösung wurde mit 100 ccm Salzsäure zwei Stunden lang gekocht (zur Zersetzung des Glykosides). Es schied sich eine etwas schmierige Masse ab, sie wurde nach dem Trocknen auf Ton mit kochendem

¹⁾ Tschirch u. Pedersen, Arch. d. Pharm. 1898, S. 200 — ²⁾ A. G. Perkin u. Phipps, Journ. chem. soc. 85, 56 (1904)

Alkohol extrahiert. Das Extrakt wurde mit viel Äther versetzt, wodurch harz Verunreinigungen abgechieden wurden, nach dem Verdunsten der Mutterlauge erhielt man den Farbstoff in reinerer Form. Er wurde nun zunächst in alkoholischer Lösung mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat von einem gelben Bleisalz wurde in Äther gegossen, und diese Lösung gut mit Wasser gewaschen. In ließ man zur Trockne eindunsten, aus dem Rückstande schieden sich nach einige Tagen sehr kleine Kristalle ab, die, nach dem Waschen mit Äther, zuerst in verdünntem Äthyl-, dann aus Methylalkohol umkristallisiert wurden. Um die Spur des Bleisalzes zu entfernen, behandelt man am besten mit Äther, welchem jener schwer löslich ist.

Der neue Farbstoff, das Fukugetin, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_6$ er bildet kleine, prismatische, kanariengelbe Kristalle, welche bei 288 bis 290° schmelzen. Das aus verdünntem Alkohol kristallisierte Produkt enthält $1\frac{1}{2}$ M Kristallwasser. Die Verbindung ist leicht in kaltem Alkohol löslich, ebenso in Alkalien oder kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. Erwärmt man die Lösung in Schwefelsäure, so wird die Farbe zuerst dunkel violett und schließlich orangebraun, verdünnt man dann mit Wasser, so scheidet sich ein brauner, amorpher Niederschlag aus, der in Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich ist. Aus einer alkoholischen Lösung fällt Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag, Eisenchlorid erzeugt eine braunschwarze Färbung. Alkoholische Kaliumacetatlösung gibt dagegen ebenso wenig ein Salz wie die Mineralsäuren.

Der Körper enthält keine Methoxylgruppen.

Fukugetin hat ein sehr gutes Färbvermögen und färbt fast ebenso und so kräftig wie Bau (Luteolin), mit dem es große Ähnlichkeit hat. Es ist kein Zweifel, daß dieses Material vor der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe eine nennenswerte Bereicherung unserer Farbmateriale vorstellt hätte. Auf gebeizter Wolle geben Fukugetin und Luteolin folgende Töne.

	Cr	Al	Sn	Fe
Fukugetin	Dunkles Orangegelb	Orangegelb	helles Gelb	Olivbraun
Luteolin	Braunes Gelborange	Orangegelb	helles Gelb	Olivschwarz

Kristallisierte Acetyl- und Benzoyl-, ebenso Methyl-derivate konnten leider nicht erhalten werden, doch gelang die Darstellung eines Dibromderivates.

Dibromfukugetin, $C_{17}H_{10}O_6Br_2$. Zu einer Lösung von 1 g Bro in Eisessig wurde 1 g Fukugetin gegeben, nach 24 stündigem Stehen wurde das Produkt auf Ton gestrichen, mit etwas Eisessig zerrieben, einige Male in Eisessig gewaschen und dann aus Nitrobenzol umkristallisiert. (Während des Abtühlens wurden der Lösung einige Tropfen Eisessig zugefügt.)

Die Substanz bildet kleine, flache Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 280° liegt. Sie ist leicht in heißem Alkohol, wenig in Eisessig löslich.

Bei der Alkalischmelze lieferte Fukugetin Phloroglucin und Protocatechusäure.

Die bisher von A. G. Perkin und Phipps mit diesem neuen Farbstoff erhaltenen Ergebnisse lassen eine Konstitutionsformel noch nicht aufstellen. Doch ist es zweifellos, daß Fukugetin dem Luteolin nahe verwandt ist. Interessant

ist, daß die alkalischen Lösungen des Körpers beim Stehen an der Luft sich nicht oxydieren, so verhalten sich die Flavonderivate (aber nicht die Flavonole!). Vielleicht ist im Fukugetin der Brenzcatechinsäure anders mit dem Flavonkern verbunden als im Ruteolin

V. Allgemeines über Flavone.

Einige allgemeine Eigenschaften der Flavonabkömmlinge.

Schon im ersten Bande sind die Untersuchungen A. G. Perkins über die Bildung der Kaliumsalze (meistens Monokaliumsalze) der natürlichen Farbstoffe mitgeteilt worden (Bd I, S. 315). Diese Verbindungen entstehen so, daß die betreffenden Farbstoffe in kochender alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat zusammengebracht werden; die Bildung der Kaliumsalze beruht also darauf, daß die Farbstoffe, welche ja Phenolverivate sind, essigsaures Kalium zersetzen können. Es scheint, daß so ziemlich allen Beizenfarbstoffen diese Eigenschaft zukommt.

A. G. Perkin¹⁾ hat diese Untersuchungen weiter fortgeführt. Es hat sich auch hier wieder gezeigt, daß „ausgenommen Morin und Rhamnazin, alle Flavonfarbstoffe mit ausgeprägt saurem Charakter zwei Hydroxyle in ortho-Stellung besitzen. Nur diejenigen Verbindungen aber haben diesen ausgeprägten sauren Charakter, welche auch basische Eigenschaften besitzen“ (Bd. I, S. 316).

A. G. Perkin tritt jetzt der Erklärung der Bildung dieser Salze und ihrer Konstitution näher.

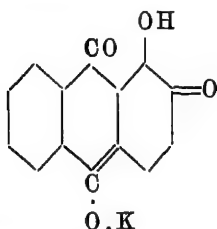
In seiner ersten Abhandlung war er der Ansicht, diese Salze leiteten sich von einer chinoiden Form (tautomeren Form) ab.

Nun geben diese Farbstoffe auch Salze mit Mineralsäuren (Bd. I, S. 20), und diese werden jetzt als Oxoniumderivate²⁾ aufgefaßt. Zwischen der „basischen“ und der „sauren“ Natur dieser Körper besteht offenbar ein naher Zusammenhang, der auf die gleiche Ursache zurückzuführen ist.

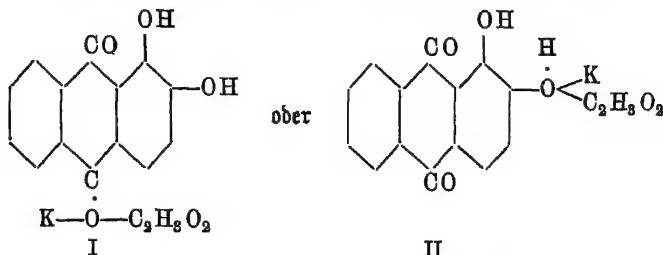
Es ist nicht unmöglich, daß bei der Bildung der Kaliumsalze zuerst ein Additionsprodukt von Acetat und Farbstoff entsteht, dieses ist sehr unbeständig und wird sogleich zersetzt unter Bildung des Monokaliumsalzes. Derartige Additionsprodukte kann man auch als Oxoniumderivate auffassen $K-O-C_2H_3O_2$ oder $K-O-OH$ (wenn mit KOH das Salz entstand).

Da das Monokaliumsalz des Alizarins bei der Einwirkung von Sodmethyl bei 220° in den Monomethyläther verwandelt wird ($OH.O.CH_3 = 1 \quad 2$) und andere Anthrachinonderivate sich analog verhalten, so wurde dies K-Salz folgendermaßen formuliert

¹⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 83, 129 (1903) — ²⁾ Collie und Erdle, ibid. 75, 714 (1899) Baeyer u. Williger, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2679 (1901).



Das unbeständige Additionsprodukt dagegen wäre nur zu schreiben



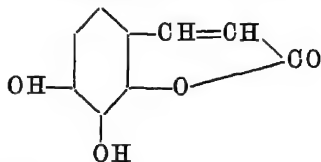
die Formel II besitzt allerdings nur wenig Wahrscheinlichkeit.

Die Kaliumsalze der Flavone werden alle durch Wasser zerlegt, während z. B. die des Alizarins und Gallacetophenons beständig sind. Der Gedanke jedoch, daß diese Flavonderivate deswegen Additionsprodukte mit KOH seien, ist von der Hand zu weisen, da eine erneuerte Untersuchung des Morinkaliums ergab, daß es sicher nach der Formel $C_{15}H_9O_7K$ zusammengesetzt ist und nicht etwa nach $C_{15}H_{10}O_7 \cdot KOH$.

Die Kaliumsalze natürlicher Farbstoffe, welche Perkin noch dargestellt und untersucht hat, sind folgende.

Ellagsäure. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säure in kochendem Alkohol wurde das Salz $C_{14}H_5O_8K$ durch Kochen der Acetylverbindung in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat hergestellt. Feine citronengelbe Nadeln, in Alkohol unlöslich. Kocht man zwei Tage lang mit mehr Acetat, so wird es langsam in ein Dikaliumsalz, $C_{14}H_4O_8K_2$, umgewandelt, das blaßgelbe, mikroskopische Nadeln bildet.

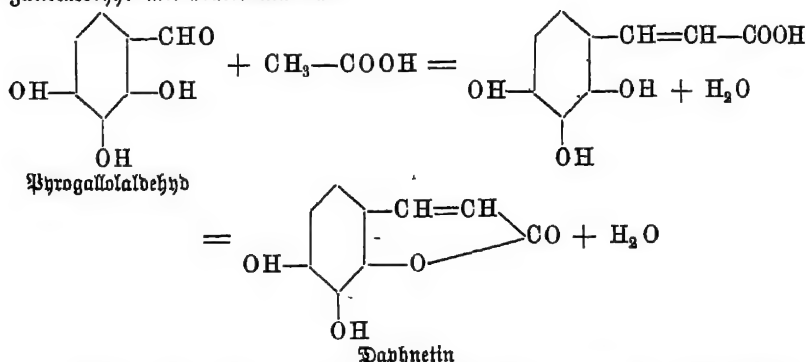
Daphnetin. Diese Verbindung, ein 3,4-Dioxycurmarin



ist in Form des Glykosides Daphnin in der Rinde von *Daphne alpina* vorhanden. Synthetisch wurde sie dargestellt von G. v. Bedemann¹⁾ durch

¹⁾ v. Bedemann, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 229.

Kondensation von Pyrogallol und Malonsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure und von Gattermann und Rübner¹⁾ durch Kondensation von Pyrogallolaldehyd mit Natriumacetat



Daphnetin ist zu den natürlichen Farbstoffen zu zählen, da es gebeizte Wolle ziemlich kräftig anfärbt.

Cr Al Sn Fe

Olingelb, blasses Olingelb, Bläßgelb, Olivschwarz.

Daphnetin liefert mit K-Acetat in kochend-alkoholischer Lösung ein Additionsprodukt, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$ Bläßgelbe Nadeln, die durch Wasser zerlegt werden

Ein Semimonofaliumsalz, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{K}$, entsteht, wenn zu einer kochenden alkoholischen Daphnetinlösung alkoholische Kalilauge tropfenweise zugefügt wird. Zuerst entsteht eine orangerote Färbung, welche bald verschwindet und einem gelben kristallinischen Niederschlage Platz macht.

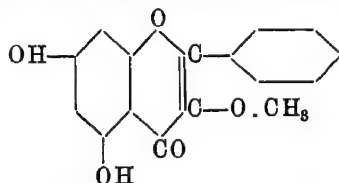
Hellgelbe prismatische Nadeln, die durch kochendes Wasser in die Komponenten zerlegt werden.

Führt man mit dem Zusatz von alkoholischem Kali so lange fort, bis die orangerote Farbe der Lösung bleibt, so erhält man einen aus granatroten Prismen bestehenden Niederschlag, das Monofaliumsalz des Daphnetins, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4\text{K}$. Es wird durch kochendes Wasser nicht zerlegt.

Galangin. Gibt auf die gewöhnliche Weise das Monofaliumsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Kampferidmonofaliumsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, rein gelb. Kochendes Wasser zerlegt beide.

Galanginmonomethyläther liefert kein schwer lösliches Salz



¹⁾ Gattermann u Rübner, Ber. d d chem. Ges 32, 287 (1899)

Hamnetinmonokaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_7K$, entsteht aus Acetylhamnetin und Kaliumacetat. Orange-gelbe Nadeln, durch kochendes Wasser leicht zerföhrlich.

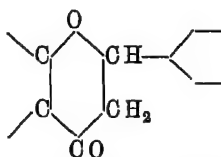
Carminsäure. Fügt man zu einer alkoholischen Carminsäurelösung Kaliumacetat, so erhält man ein purpurfarbiges Salz von der Formel $C_{11}H_{11}O$, dasselbe Monokaliumsalz ist schon von Glaziewski und Grabowski¹⁾ mit alkoholischer Kalilauge dargestellt worden. Es löst sich in kochendem Wasser ohne Zersetzung. Aus dem Kaliumsalz konnte das Baryumsalz, $C_{22}H_{22}O_{12}$ (violett-schwarzes, schwer in Wasser lösliches Pulver), erhalten werden.

Fügt man zu einer kochend-alkoholischen Carminsäurelösung tropfenweise Kaliumacetatlösung so lange, als der rote Niederschlag noch nicht violett erscheint, so entsteht das Salz $C_{22}H_{22}O_{12}K$.

Curcumin. Dampft man die blutrote Lösung, welche bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf eine alkoholische Curcuminlösung entsteht, ein, so erhält man eine halbsteife, aus feinen orangefarbenen Nadeln bestehende Masse. Nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Mengen Alkohol, und darauf mit Wasser stimmt die Analyse des Salzes annähernd auf die Formel $C_{21}H_{19}O_6K$ (Jackson und Menke²⁾) beschrieben ein Salz $C_{14}H_{18}O_4K$, Bd. I, S. 276).

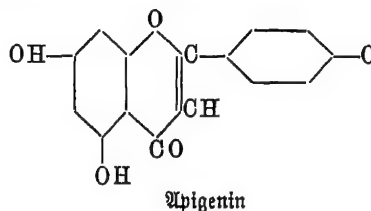
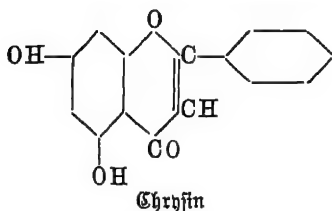
Die Oxime der Flavonone.

Eine interessante Beobachtung wurde von v. Kostanecki³⁾ gemacht. Während Xanthone und Flavone trotz ihrer CO-Gruppe mit Hydroxylamin keine Verbindung eingehen, geben die hydrierten Flavone, die Flavonone, mit Atomgruppenierung



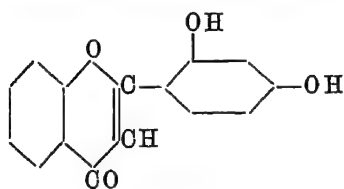
mit großer Leichtigkeit Oxime. Kochen mit alkoholischer Salzsäure regeneriert die Flavonone.

Konstitutionsformeln der Farbstoffe der Flavonreihe.

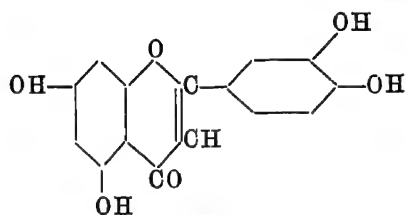


¹⁾ Glaziewski u. Grabowski, Ann. Chem. Pharm. 141, 335 (1867).

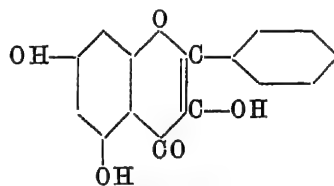
²⁾ Jackson u. Menke, Amer. chem. Journ. 4, 77 (1883) — ³⁾ v. Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1485 (1900)



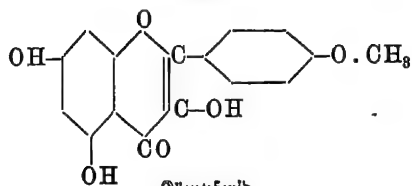
Isoflavin



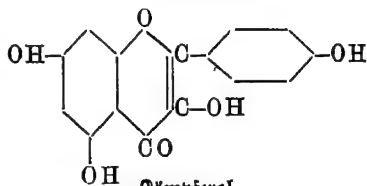
Luteolin



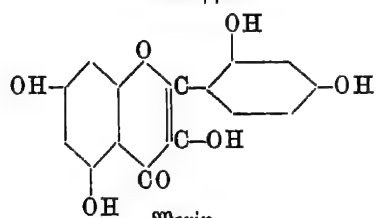
Galangin



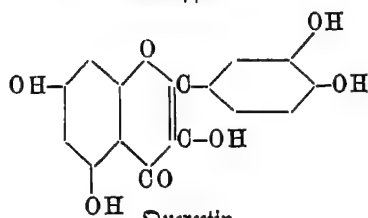
Rämpferid



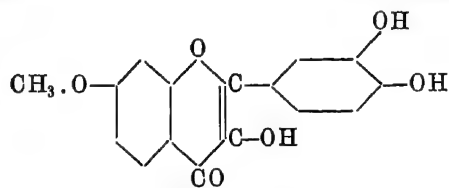
Rämpferol



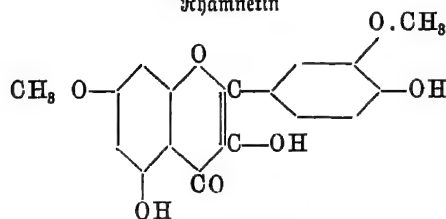
Morin



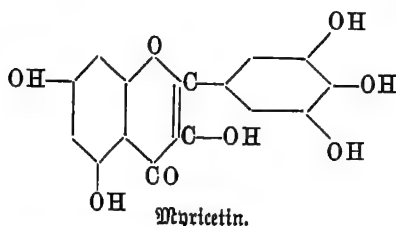
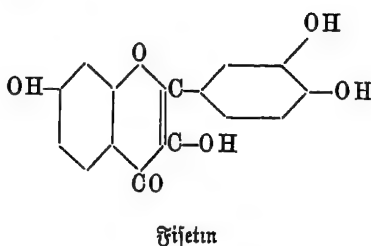
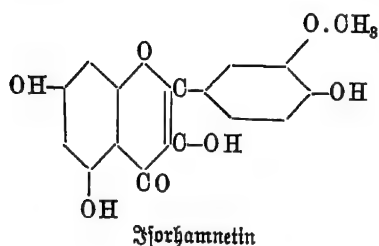
Quercetin



Rhamnetin



Rhamnazin



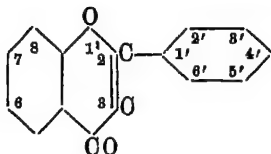
Die färbenden Eigenschaften einiger Farbstoffe der Flavonreihe.

A. G. Perkin und Wilkinson¹⁾ geben eine Zusammenstellung der färbenden Eigenschaften einiger Flavonfarbstoffe. Es wurde gebeizte Wolle benutzt, nur diese ist für vergleichende Ausfärbungen in der Reihe der natürlichen Farbstoffe zu gebrauchen.

	Chrom	Tonerde	Zinn	Eisen
Chrysin . .	Gelb (schwach orange)	Bläßgelb	Färbt nicht	Bläßes Schokoladebraun
Apigenin . .	Gelb (schwach orange)	Bläßgelb etwas stärker	" "	Schokoladebraun
Ruteolin . .	Braunorange	Orange gelb	Kräftiges Gelb	Olivschwarz
Galangin. .	Olivgelb	Gelb	Citronengelb	Tiefes Oliv
Kämpferol .	Braungelb	"	"	Tiefes Olivbraun
Morin . . .	Olivgelb	Stumpfes Gelb	Kräftiges Gelb	" "
Quercetin .	Rotbraun	Braunorange	Kräftiges Orange	Olivschwarz
Myricetin	"	"	Kräftiges Orangerot	"
Rhamnetin	"	"	Kräftiges Orange	Tiefes Oliv
Fisetin.	"	"	Kräftiges Orangerot	Olivschwarz
Rhamnazin . .	Goldgelb	Goldgelb	Citronengelb	Olivbraun

¹⁾ A. G. Perkin und Wilkinson, Journ. chem. soc. 81, 589 (1902)

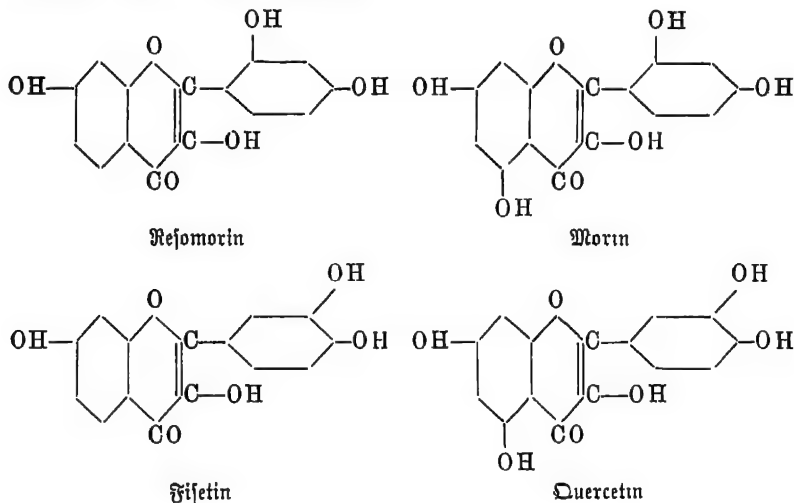
Wenn auch im allgemeinen die ortho-Stellung zweier Hydroxyle für einen kräftigen Farbstoff nützig ist, so beweist doch das Beispiel des Morins und des Kämpferols, daß dies nicht unbedingt erforderlich ist. Es ergibt sich ferner aus obiger Tabelle, daß mit dem Eintritt der Hydroxylgruppe in die Stellung 3



das Färbevermögen steigt. Das sieht man am besten, wenn man vergleicht: Chrysin mit Galangin oder Apigenin mit Kämpferol. Eine Vermehrung der Hydroxylgruppen bewirkt bei weitem nicht eine so große Stärkung des Färbcharakters, wie das in der Anthrachinongruppe der Fall ist. So färben Apigenin und Chrysin, Fisetin und Quercetin usw. ganz gleich.

Eine besondere Stellung unter den natürlichen Farbstoffen nimmt das Morin, der Farbstoff des Gelbholzes, ein, insofern, als er allem zwei Hydroxyle im seitlichen Benzolkern in der meta-Stellung hat, während alle anderen unter den kräftigen Farbstoffen zwei orthoständige Hydroxyle besitzen. Dennoch hat das Morin ein ebenso starkes Färbevermögen wie irgend ein Vertreter dieser letzteren Gruppe, z. B. das Quercetin.

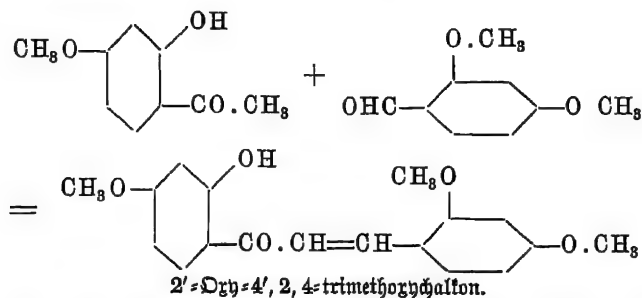
v Kostanecki, Lampe und Triulzi¹⁾ nehmen in einer interessanten Abhandlung zu dieser wichtigen Frage Stellung. Es ist den genannten Forschern nämlich gelungen, die Synthese des Resomorins, des 3,2',4'-Trioxylflavonols, auszuführen, einer Substanz, die zum Morin in demselben Verhältnis steht wie das Fisetin zum Quercetin.



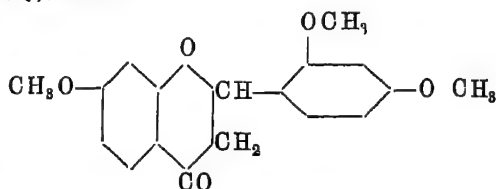
¹⁾ v Kostanecki, Lampe u. Triulzi, Ber d d chem Ges 39, 92 (1906)

Diese Synthese schlug folgenden Weg ein

Durch Kondensation von 1, 3-Dimethoxybenzaldehyd mit Resacetophenon monomethyläther (Päonol) bei Gegenwart von Natronlauge entsteht das 2'-Oxy-4', 2, 4-trimethoxychalcon:



Durch Kochen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure entsteht daraus das 3, 2', 4-Trimethoxyflavanon.



und daraus konnte vermittlest der Nitrosierungsmethode und nachfolgender Entmethylierung (vgl. Synthesen der Flavonole) das Resomorin erhalten werden. Dieser Körper (er ist in ganz reinem Zustande noch nicht dargestellt worden) sein Trimethylderivat bildet schwach gelbe Spieße vom Schmelzp. 205°) färben metallische Beizen ganz ähnlich wie Morin an.

Dieser Befund ist für die Aufklärung des Färbevermögens des Morins von Bedeutung, denn dieser Farbstoff kann der Theorie nach folgenden zwei Atomgruppierungen seine Fähigkeit verdanken, auf Beizen zu ziehen:

1. Der Verbindung der chromophoren und auxochromen Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$

und 2. dem in der peri-Stellung zur Ketogruppe befindlichen Hydroxyl. Da nun aber das eben genannte Resomorin, welches dieses peri-Hydroxyl nicht enthält, ähnlich wie das Morin die Beizen anfärbt, so geht daraus hervor, daß die färbenden Eigenschaften des Morins lediglich durch die Gruppe $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$ bedingt werden.

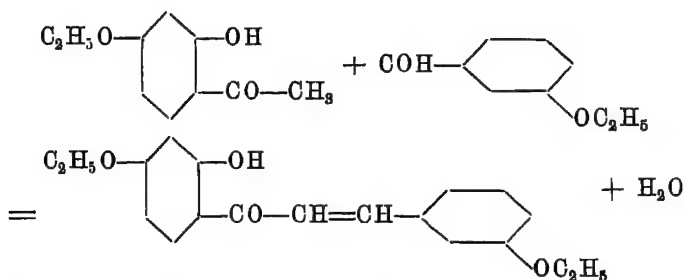
Treten zu dieser Gruppe nämlich Hydroxyle in der Stellung 2 oder 4, so gewinnt jene eine solche Stärke, daß sie ein sehr kräftiges Anfärben der Beizen bedingen kann.

VI. Synthesen in der Flavonreihe.

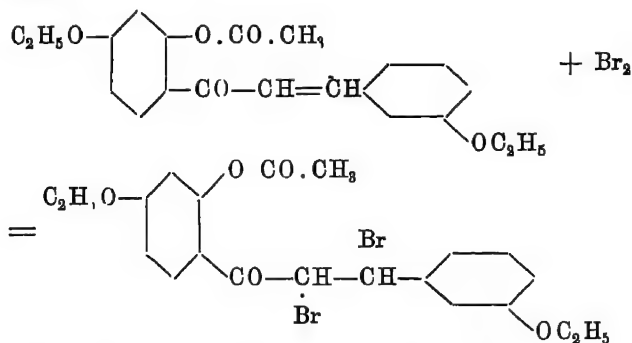
Die schon vor geraumer Zeit begonnene Synthese der natürlichen gelben Farbstoffe (Bd. I, S. 98, 319) aus der Reihe der Flavone und Flavonole hat Prof. Kofanetz, zusammen mit einem Stabe von Mitarbeitern, mit großem Erfolge weitergeführt. Alle wichtigen Farbstoffe dieser Reihe sind jetzt künstlich dargestellt worden, die Synthesen bewiesen in jedem Falle die Richtigkeit der für diese Körper aus ihren Abbauprodukten abgeleiteten Konstitutionsformeln.

Die von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern gefundenen Synthesen
zum Aufbau von Flavonkörpern sind dreierlei Art.

1. Acetophenonderivate¹⁾ mit ortho-ständiger Hydroxylgruppe werden mit Aldehyden kondensiert zu gefärbten Verbindungen, die v. Kostanecki Thalfone nennt.

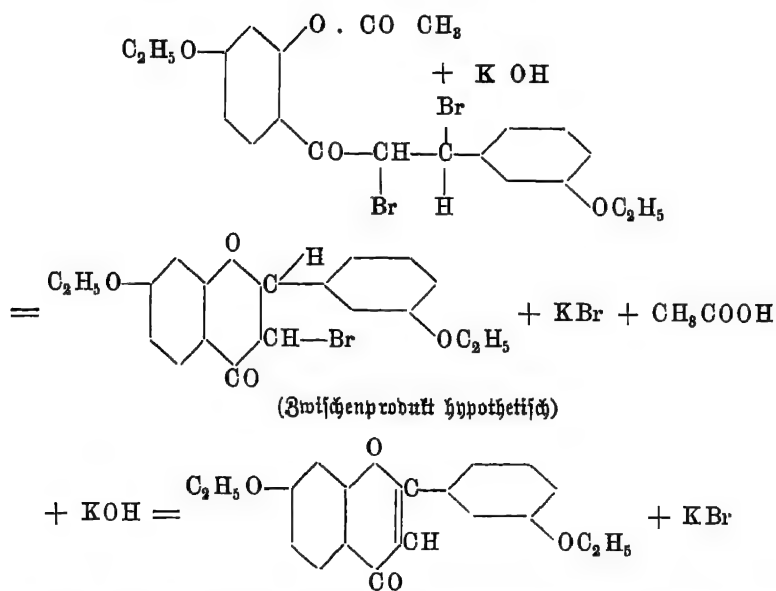


An die doppelte Bindung wird nach Acetylierung der freien Hydroxylgruppe Brom angelagert

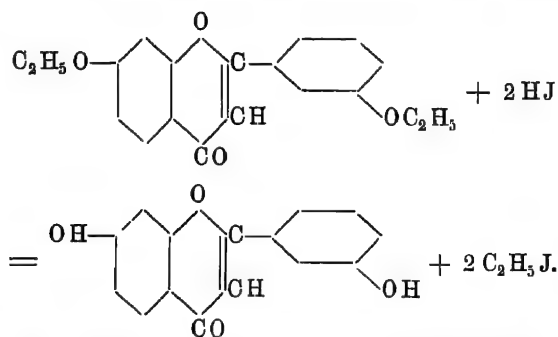


Unter dem Einflusse von Alkali werden dann gleichzeitig Brom bzw. Bromwasserstoff, sowie die Acetylgruppe abgespalten, worauf der Flavonring sich schließt nach folgendem Schema.

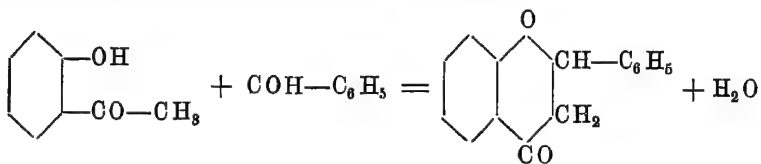
¹⁾ v Roſtaneſſi u. B. v. Garpe, Ber d d chem Geſ 33, 322 (1900).



Der auf diese Weise erhaltene Aether wird nun durch Kochen mit Zinkwasserstoff entalkyliert

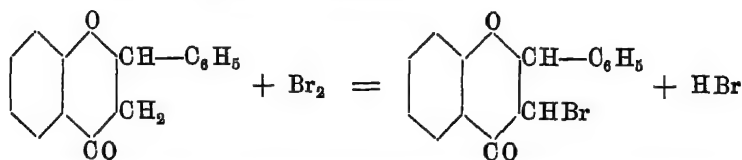


2. Acetophenonderivate¹⁾ lassen sich mit aromatischen Aldehyden direkt zu Dihydroflavonen, den Flavanonen, kondensieren:

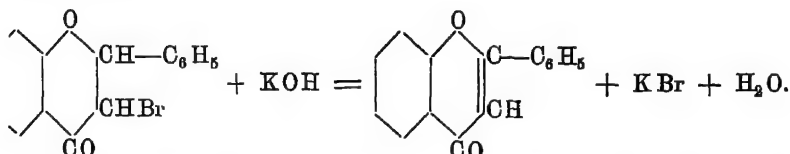


¹⁾ v Roštanečci, Levi u. Tambor, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 326 (1899).

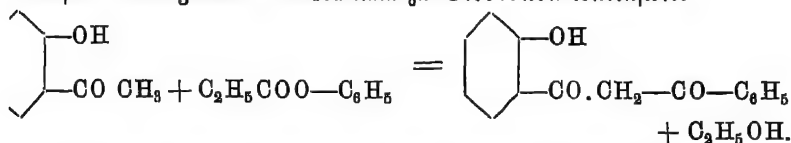
Diese Flavane lassen sich bromieren



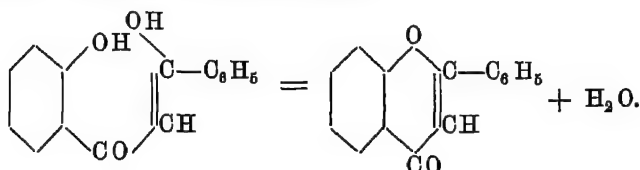
Durch nachfolgende Bromwasserstoffabspaltung findet die Umwandlung in Flavone statt.



3 Die Methode, welche Emilewicz, v. Kostanedi und Tambor reits zum Chrysin geföhrt hat (Bd. I, Nachträge, S 319), dient auch zur Synthese von Apigenin und Luteolin Acetophenonderivate werden mit Auresfern in Gegenwart von Natrium zu Diketonen kondensiert:



Mit Jodwasserstoff werden aus diesen Diketonen, indem sie zuerst in die isomere Form übergehen, Flavone erhalten.



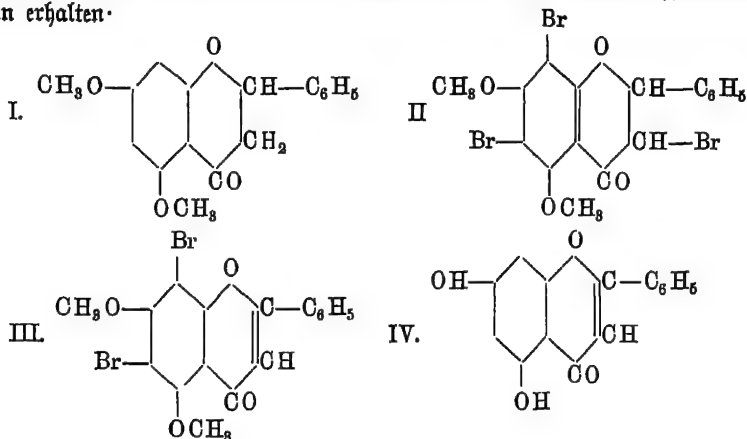
Synthese des Chryfins.

Eine zweite Synthese des Chryfins gelang v. Kostanedi und Lampe¹⁾ auf demselben Wege, auf welchem Fainberg und v. Kostanedi²⁾ zum Luteolin gekommen waren. Das bereits zum künstlichen Aufbau des Galanins³⁾ verwendete 1,3-Dimethoxyflavanon (I) wurde in Chloroformlösung mit 3 Mol. Brom bromiert.

2,4- α -Tribrom-1,3-dimethoxyflavanon (II) bildet, aus ziemlich viel Benzol umkrystallisiert, kleine weiße Prismen. Schmelzp. 174 bis 175° (unter Zerlegung). Wird es mit alkoholischem Kali behandelt, so wird 1 Mol. Bromwasserstoff abgespalten. Das entstehende 2,4-Dibrom-1,3-dimethoxy-

¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 37, 3167 (1904) — ²⁾ Ibid. 37, 2625 — ³⁾ v. Kostanedi, Lampe u. Tambor, ibid. 37, 2803 (1904).

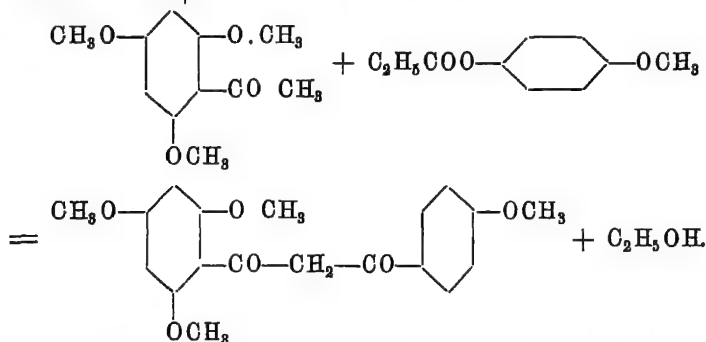
flavon (III) kristallisiert aus Eisessig-Alkohol in farblosen, kleinen Nadeln, Schmelzp 253°. Dehufs Überführung dieses Körpers in Chrysin (IV) wurde er fein pulverisiert und mehrere Stunden mit Jodwasserstoff erwärmt. Der nach dem Eintragen in Natrumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag kristallisierte aus Alkohol in schönen, dünnen Täfelchen, die jedoch noch nicht rein gelb gefärbt waren. Um einen spurenweise entstandenen roten Farbstoff zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung des Chrysin mit einigen Tropfen Bleiacetatlösung versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat eingengt. Beim Erkalten der fast farblosen Lösung wurde das Chrysin völlig rein erhalten.



Synthesen des Apigenins.

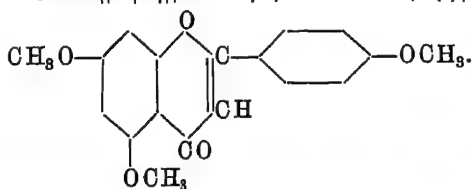
Čajkowskij, v. Kostanedi und Tambor¹⁾ führten die Synthese des Apigenins nach der Methode aus, nach welcher Emilowicz, v. Kostanedi und Tambor²⁾ der Aufbau des Chrysin gelungen war

Phloracetophenontrimethyläther wurde mit Anisäureester bei Gegenwart von Natrium kondensiert



¹⁾ Ber. d. d. Chem. Ges. 33, 1988 (1900). — ²⁾ Ibid 32, 2448 (1899) oder (Bd I, Nachträge, S. 319).

Aus dem so erhaltenen 2, 4, 6-Trimethoxyanisolacetophenon wurde durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1, 3, 4'-Trimethoxyflavon erhalten



Lange, weiße Nadeln (aus Alkohol), F. P. 156°. Leicht löslich in Benzol und heißem verdünnten Alkohol. Durch mehrfälliges Kochen mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) läßt sich sowohl das Trimethoxyflavon, als auch das β -Diketon in das Trioxyflavon überführen. Schmelzp. 347°, gelblich weiße Blättchen.

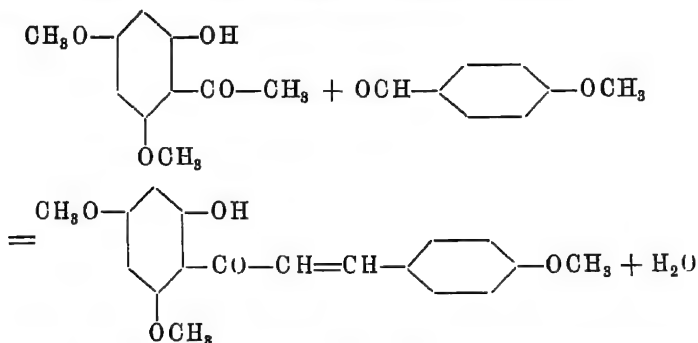
Die Schmelzpunktdifferenzen zwischen dem natürlichen und synthetischen Apigenin [Vongerichten hatte seinerzeit für Apiin aus Petersilie den Schmelzpunkt 292 bis 295° gefunden (Vb. I, S. 71)] wurden gehoben, als den Autoren die völlige Reinigung des Naturproduktes gelang. Das letztere enthielt kleine Mengen von Futeolin bzw. Monomethoxyfuteolin.

Die von v. Kostanecki und seinen Mitarbeitern dargestellten Äthyläther erwiesen sich als identisch mit Perkin's Apigeninäthern (nur bei der Acetylverbindung des Diäthyläthers fand Perkin den Schmelzp. 181 bis 182°, die anderen dagegen 148 bis 149,5°¹⁾).

Durch Behandeln von Apigenin mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhielt v. Kostanecki ein bei 181 bis 182° schmelzendes Triacetylderivat, $C_{31}H_{16}O_8$, während Perkin und Vongerichten angaben, Apigenin lasse sich nicht acetylieren.

Eine zweite Synthese gelang v. Kostanecki und Breger²⁾.

Als Ausgangsmaterial diente das von v. Kostanecki, Denike und Tambor³⁾ aus Phloracetophenondimethyläther mit Anisaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge dargestellte Kondensationsprodukt:



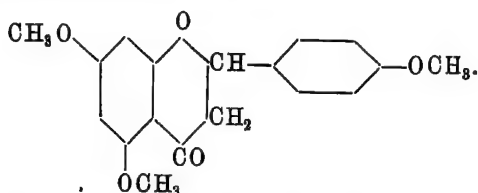
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2448 (1899) oder Vb. I, Nachträge, S. 819.

— ²⁾ v. Kostanecki u. Breger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 931 (1905) —

³⁾ Ibid. 37, 792 (1904).

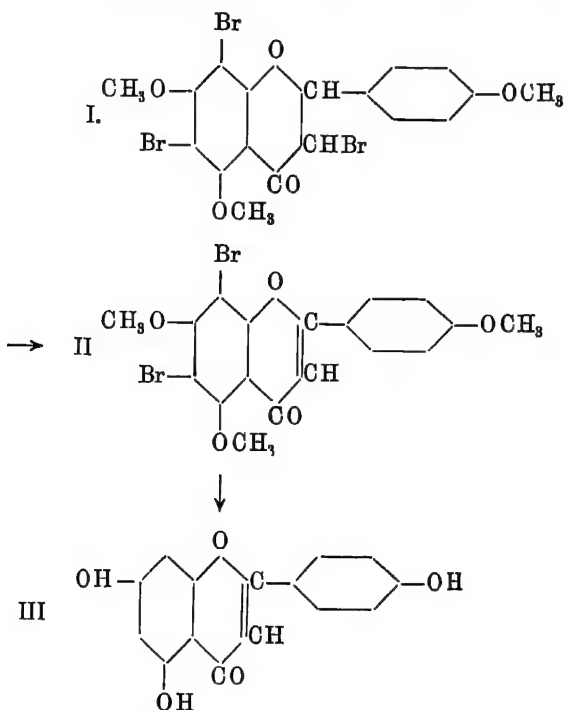
Dieses als 2'-Oxy-4',6',4-trimethoxychalkon bezeichnete Produkt geht, mit Alkohol und 10proz. Schwefelsäure behandelt, in das

1,3,4'-Trimethoxyflavanon über¹⁾.



Dieses wurde in Chloroformlösung mit 3 Mol-Gew. Brom bromiert und das entstandene 2,4- α -Tribrom-1,3,4'-trimethoxyflavanon (I) mit alkoholischem Kali behandelt. Es bildete sich das 2,4-Dibrom-1,3,4'-trimethoxyflavon (II), welches beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure unter Nitridwärtsstitution der beiden Bromatome und unter vollständiger Entmethylierung in das

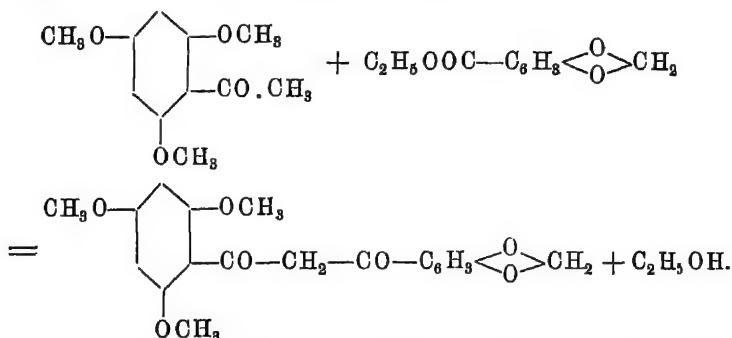
1,3,4'-Trioxyflavon (III), d. i. Apigenin, überging.



¹⁾ Siehe auch Kämpferol

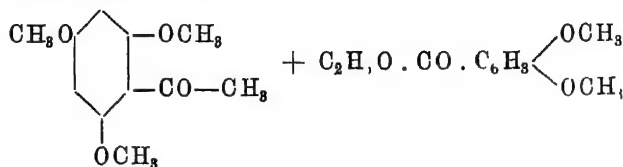
Synthese des Luteolins.

v Kostanecki, Róžnčí und Tambor¹⁾ kondensieren Phloracetophenontrimethyläther mit Piperonylsäureäthylester durch Erwärmen mit Natrium in Äthylösung. Hierbei entstand 2,4,6-Trimethoxy-3',4'-methylenedioxybenzoylacetophenon

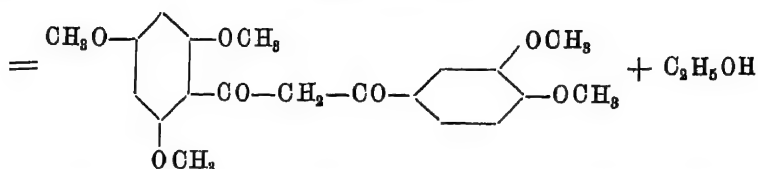


Dieses Diketon kristallisiert aus Alkohol in schwach gelblichen Nadelchen vom Schmelzp 115°. Als dieser Körper mit Jodwasserstoff gekocht wurde, entstand ein Produkt, das zwar Tonerdebeize schon gelb anfärbte, jedoch von roten Nebenprodukten nicht befreit werden konnte. Die oben genannten Autoren schlugen daher einen etwas anderen Weg ein, der sie dann zu einem ganz reinen Luteolin führte.

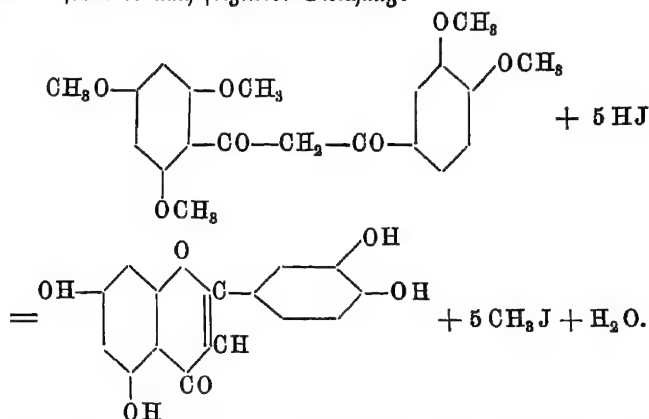
Phloracetophenontrimethyläther wurde statt mit Piperonylsäureester mit Veratrumsäureäthylester in Gegenwart von Natrium kondensiert, und zwar empfehlen Diller und v Kostanecki²⁾, nur so lange auf 120° zu erhitzen, bis alles Natrium verschwunden ist. Längeres Erhitzen führt zu einem Diketon, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Das durch Kohlensäure in Freiheit gesetzte rohe β -Diketon wird in Alkohol gelöst und die konzentrierte Lösung in der Kälte stehen gelassen. Es scheidet sich ein Teil des Diketons am Boden des Gefäßes als Gallerte ab, erst nach längerem Stehen erscheinen einige Kriställchen auf der Oberfläche der Lösung. Man erwärmt nun vorsichtig, so daß sich nur die Gallerte löst. Läßt man nun langsam erkalten, so erhält man einen Kristallbrei, der, abfiltriert, auf Ton gepreßt, mehrere Male aus Alkohol umkristallisiert, kleine Warzen oder Kristallkluften vom Schmelzpunkt 112 bis 113,5° bildet.



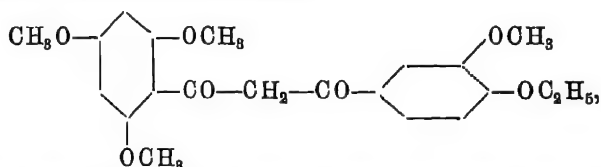
¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 3410 (1900) — ²⁾ Ibid. 34, 1449 (1901)
 Rupe, Natürliche Farbstoffe II



Dieses 2, 4, 6, 3', 4'-Pentamethoxyacetophenon wurde längere Zeit mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1,96) gekocht. Das Reaktionsprodukt bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konzentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzpt. 327° mit allen Eigenschaften des Luteolins, jedoch nicht rein gelb gefärbt. Zur Reinigung wurde es in das Acetylderivat verwandelt, prachtvolle, seidenglänzende, weiße, in Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpt. 222 bis 224°. Kurzes Verseifen mit Jodwasserstoff führte zu reinem Luteolin, das auf Zusatz von siedendem Wasser sich aus seiner alkoholischen Lösung in konzentrisch gruppierten blaßgelben, seidenglänzenden Nadeln abscheidet, die, wenn lufttrocken, bei 150° getrocknet einen Gewichtsverlust von 1 Mol. Kristallwasser erleiden. Der Schmelzpunkt lag bei 328 bis 329,5°. Nach Bongers'ichten schmilzt Luteolin aus Petrolöl bei 326 bis 328°. Im übrigen zeigte das synthetische Luteolin alle Eigenschaften des natürlichen. Aus dem Diketon entstand es nach folgender Gleichung:



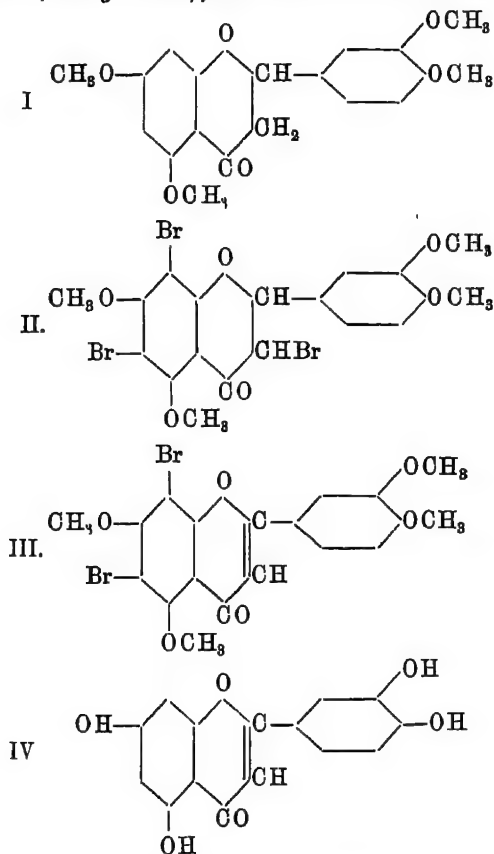
Verwendet man in der gleichen Reaktion statt des Veratrumsäureäthylesters den Äthylvanillinssäureäthylester, so gewinnt man ein 2, 4, 6, 3'-Tetramethoxy-4'-äthoxybenzoylacetophenon



welches leichter krystallisiert erhalten werden kann, beim Kochen mit Jodwasserstoff sich aber schwieriger in Luteolin umwandeln läßt

Von Feilicher und Fromm¹⁾ war aus der *Digitals purpurea* ein Körper isoliert worden, den sie Digitoflavin nannten. In diesem vermuteten v. Kostanecki und Diller Luteolin. Bewiesen wurde dies durch Kiliani und Meyer²⁾. Bei der Kalischmelze erhielten diese letzteren Phloroglucin und Protocatechusäure, ferner stellten sie daraus das Tetrabenzoylluteolin vom Schmelzp. 200,5⁰) dar.

Eine zweite Synthese des Luteolins gelang Fainberg und v. Kostanecki⁴⁾. Sie gingen vom 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon (I) aus. Es ist dies derselbe Körper, der sie zum Quercetin, dem Analogon des Luteolins in der Flavonolreihe, geführt hatte. Er geht durch Bromieren in 2,4- α -Tribromtetramethoxyflavanon (II) über. Durch alkoholisches Kali entzieht man letzterem Körper die Elemente des Bromwasserstoffs und verwandelt ihn in Dibromtetramethoxyflavon (III), das durch Jodwasserstoff sowohl die beiden Bromatome verliert, als auch völlig entmethyliert und in Luteolin verwandelt wird.



¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1184 (1899) — ²⁾ Ibid. 34, 3577 (1901)
— ³⁾ Bgl. Bd I, S. 79. — ⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2625 (1904).

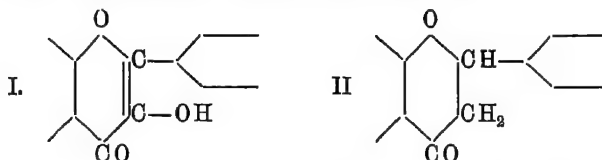
Das Bromieren des Tetramethoxyflavanons geschieht in Chloroform-Lösung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels wird mit heißem Alkohol gewaschen und das zurückbleibende schwer lösliche 2,4- α -Dibrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavanon aus Alkohol-Benzol umkristallisiert. Weiße Nadeln Schmelzp. 200° (unter Zersetzung). Löst man diesen Körper in Benzol und setzt zu der eingedampften Lösung Alkohol und starke Kalilauge hinzu, so färbt sich diese vorübergehend rötlich gelb und es scheiden sich weiße Nadeln des 2,4-Dibrom-1,3,3',4'-tetramethoxyflavons ab, das sowohl in Alkohol, als auch in Benzol fast unlöslich ist. Es wurde aus Eisessig-Alkohol umkristallisiert Schmelzp 261 bis 262°

Um aus diesem Körper das Luteolin darzustellen, muß man die fein pulverisierte Substanz 4 bis 5 Stunden mit starker Jodwasserstoffsäure kochen. Das erhaltene Luteolin wurde über das Acetylderivat gereinigt. Es erwies sich dem natürlichen völlig identisch.

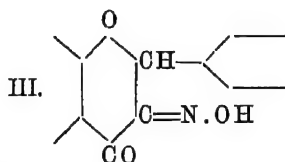
Synthesen von Abkömmlingen des Flavonols.

Allgemeines über Flavonolsynthesen.

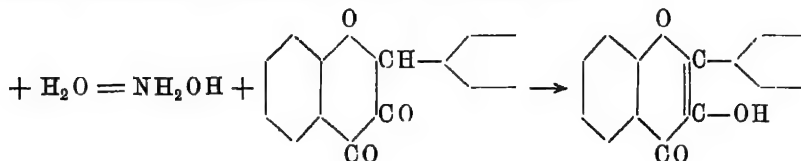
Nachdem v. Kostanecki und Tambor die verschiedensten Wege eingeschlagen hatten, um die Oxyflavone, die Flavonole (I), synthetisch darzustellen, fanden sie in den Flavanonen (II) das geeignete Ausgangsmaterial, das sie zu dieser interessanten Farbstoffklasse führen sollte.



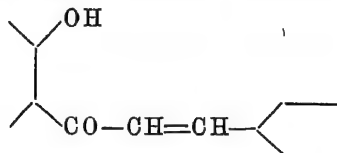
Die Flavanone gehen mit Anhydrit und Salzsäure in Sponitrosokörper (III) über



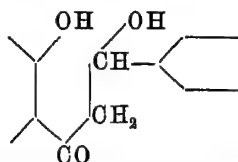
Durch Säuren wird daraus Hydroxylamin abgespalten und das intermediär entstandene Keton lagert sich in ein Flavonol um



Diese Methode ließ sich bequem für die Darstellung von Dryflavonolen mit einem Hydrochinon- bzw. Pyrogallolkern verwerten, da bei der Paarung von Chinacetophenonmonomethyläther und Gallacetophenondimethyläther mit aromatischen Aldehyden direkt Flavانونe sich bilden; für die Synthese der natürlichen Flavonolfarbstoffe, die sämtlich Desorcins- oder Phloroglucinderivate sind, lagen dagegen die Verhältnisse nicht so einfach, da bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Resacetophenonmonoäthyläther bzw. Phloracetophenondimethyläther bei Gegenwart von Natronlauge statt der erwarteten Flavانونe nur deren isomere o-Drychalfone entstanden

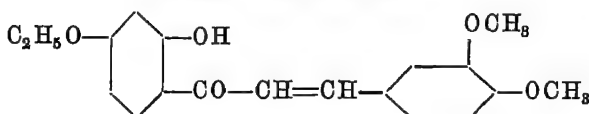


Diese Schwierigkeit wurde überwunden, als gefunden wurde, daß die o-Drychalfone befähigt sind, durch längeres Kochen mit verdünnten Mineral-säuren in farblose Verbindungen überzugehen, in welchen vermutlich die Elemente des Wassers angelagert sind



Durch Kochen mit absolutem Alkohol gehen letztere unter Wasserabspaltung in Flavانونe über.

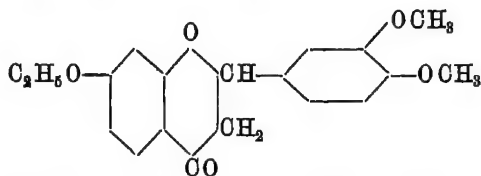
Synthese des Fisetins¹⁾.



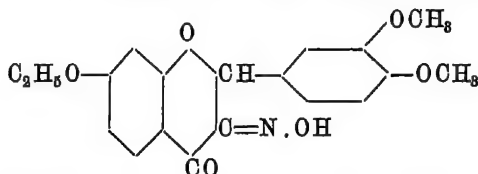
2'-Dry-4'-äthoxy-3,4-dimethylchalfon, aus Resacetophenonmono-äthyläther²⁾ und Veratrumaldehyd dargestellt, wird in alkoholischer Lösung in Gegenwart verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die entstandene farblose Verbindung wird infolge ihrer größeren Löslichkeit in Alkohol vom unveränderten schwerer löslichen Chalfon befreit, in absolutem Alkohol aufgenommen und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch sie in das Flavانون übergeföhrt wird. Dieses stellt, aus Alkohol umkristallisiert, farblose, flache Prismen vom Schmelzp. 110° dar.

¹⁾ v. Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 784 (1904). — ²⁾ Bequemer ist die Verwendung des Resacetophenonmono-methyläthers, des Pdonols, welches aus Resacetophenon und Dimethylsulfat leicht erhältlich ist (v. Kostanecki u. Wittowski, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 9587).

Das 3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanon,

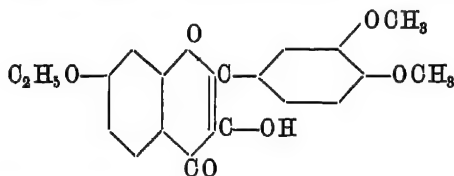


wurde durch Behandeln mit Amylnitrit und starker Salzsäure in alkoholischer Lösung in 3-nitroso-3-äthoxy-3',4'-dimethoxyflavanon,



übergeführt. Aus Benzol umkristallisiert, fast farblose Nadeln. Schmelzp 175 bis 176°.

Löst man den 3-nitrosokörper in Eisessig auf, setzt 10 proz. Schwefelsäure hinzu und kocht, so scheidet sich das 3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavonol,

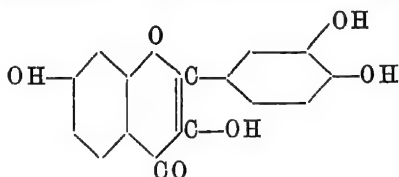


in hellgelben Kristallen (Schmelzp 193 bis 194°) aus.

Dieses ist in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Tonerdebeizen in hellgelben Färbungen an.

Acetyl-3-äthoxy-3',4'-dimethoxyflavonol, weiße Nadeln Schmelzp. 162 bis 163°.

Das 3-Äthoxy-3',4'-dimethoxyflavonol geht durch längeres Kochen mit starker Sodawasserstoffsäure in 3,3',4'-Trioxyflavonol über,



Der nach dem Eingießen in Natriumbisulfatlösung erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und die eingeeugte alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Es schieden sich blaßgelbe Nadelchen aus, die bei 330° unter Zersetzung schmolzen.

Die Eigenschaften des 3,3',4'-Trioxyflavonols stimmen bis auf den Schmelzpunkt mit denjenigen überein, welche F. Schmid¹⁾ für das natürliche Fisetin angegeben hat. Schmid stellte fest, daß es bei 110° sein Kristallwasser verliert, daß es bei 270° sich zu bräunem anfängt und bei 360° noch nicht geschmolzen ist.

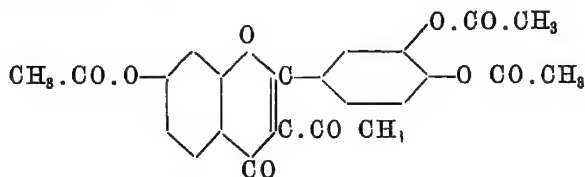
Ein Vergleich mit dem Originalpräparat Schmid's bewies die völlige Identität beider Präparate, des synthetischen und des natürlichen. Beide schmolzen bei 330°. Die Schmelzpunktsdifferenz rührt davon her, daß Schmid seine Substanz zu langsam erhitzte.

Fisetinkriställchen färben sich beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure orange, die Schwefelsäurelösung erscheint gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluoreszenz.

Fisetin kristallisiert aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Kristallwasser

Der Körper färbt die Tonerdebeize anders an als Ruteolin, Rhamnetin und Morin. Man kann allerdings ein reines Gelb bei kurzem Ausfärben erhalten, bei längerem jedoch werden orangegelbe Töne erzielt

Tetraacetylisetin,



entsteht durch kurzes Kochen von Fisetin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Sehr schwer löslich in Alkohol. Weiße Nadelchen vom Schmelzp. 200 bis 201° (Schmid: 200 bis 201°, Herzog 196 bis 199°)

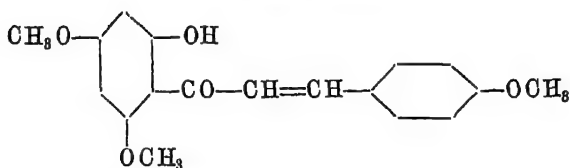
Ein Gemisch mit einem Schmid'schen Präparate schmolz scharf bei 200 bis 201°.

Synthese des Rämpferols²⁾.

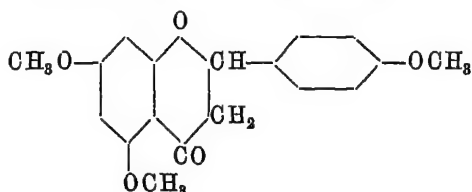
Das Rämpferol ist im Jahre 1896 von Gordin und v. Kostanecki³⁾ durch Kochen des Rämpferids mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden. Die dem Rämpferol bzw. dem Rämpferid zuerteilten Formeln⁴⁾ werden durch die Synthese des Rämpferols bestätigt.

Als Ausgangsmaterial diente das von v. Kostanecki und Tambor⁵⁾ dargestellte 2'-Dihydro-4',6',4-trimethoxychalcon

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 19, 1794 u. Bd. I, S. 50. — ²⁾ v. Kostanecki, Lampe und Tambor, *ibid.* 37, 2096 (1904). — ³⁾ *Ibid.* 37, 8723, Gordin, *Dis.*, Bern 1897. — ⁴⁾ v. Kostanecki und Tambor, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 28, 2302 (1895), Gerstein und v. Kostanecki, *ibid.* 32, 318 (1899) — ⁵⁾ *Ibid.* 37, 792 (1904)

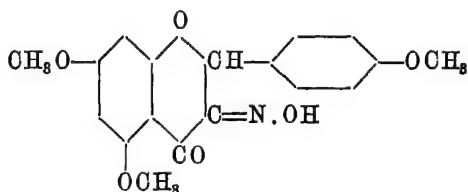


Eine Lösung dieses Körpers, in Alkohol mit 10 Proz. Schwefelsäure 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, verwandelt sich unter Ringschluß in 1,3,4'-Trimethoxyflavanon,

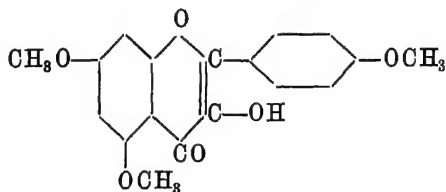


weiße, zusammengewachsene Säulen vom Schmelzp. 125° (aus Alkohol).

Dieses Flavanon geht, in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt, in das 3-onitroso-1,3,4'-Trimethoxyflavanon über. Bläßgelbe Nadeln aus Alkohol, sie schmelzen bei 189 bis 190° unter Zersetzung.



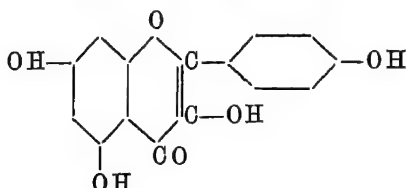
In Eisessigsäure mit 10 Proz. Schwefelsäure gekocht, geht die 3-onitrosoverbindung in das 1,3,4'-Trimethoxyflavonol über



bläßgelbe, voluminöse, zu Rosetten gruppierte Nadeln, welche beim Trocknen bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren. Sie schmelzen bei 151 bis 152°. In kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, geben sie damit beim Erwärmen ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz

Acetyl-1,3,4'-Trimethoxyflavonol, $C_{15}H_{16}O_2(OCH_3)_3(O COCH_3)$, weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp 190 bis 191°.

Durch längeres Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure läßt sich das Trimethoxyflavonol vollständig entmethylieren. Über die Acetylverbindung gereinigt, erhält man das 1,3,4'-Trioxyflavonol,



in völliger Reinheit vom Schmelzp. 275°, es erwies sich als völlig identisch mit dem natürlichen Kampferol. Gorbin und v. Kostanecki haben für das letztere den Schmelzpunkt 271° angegeben.

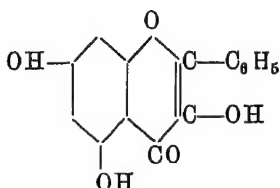
Auch das acetylierte Derivat war identisch mit Tetraacetylkampferol (Bd. I, S. 82). Schmelzp. 181°.

Synthese des Galangins¹⁾.

Das Galangin wurde von Jahns²⁾ bei seinen Untersuchungen über die kristallisierten Bestandteile der Galangawurzel entdeckt. Jahns hatte festgestellt.

1. daß das Galangin die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ besitzt,
2. daß es drei Hydroxylgruppen enthält,
3. daß es in der Kalischmelze Benzoesäure, Oxalsäure und einen phenolartigen Körper lieferte, der mit Eisenchloridlösung eine schmutzig violette Färbung gab.

Wegen seiner großen Ähnlichkeit mit Chrysin einerseits, mit Kampferol andererseits, und unter der Annahme, daß Jahns phenolartiger Körper Phlorojucin sei, haben Gerstein und v. Kostanecki³⁾ das Galangin als 1,3-Dioxyflavonol,



angesprochen.

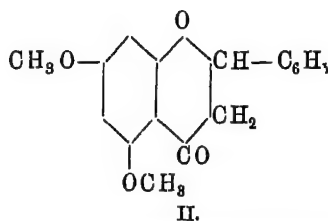
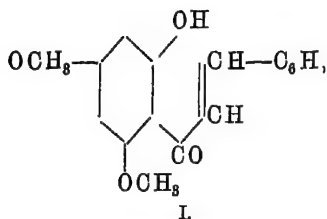
Durch die Synthese wurde diese Annahme als richtig erwiesen.

Es wurde derselbe Weg beschritten wie derjenige, der zum Fisetin, Quercetin und Kampferol geführt hatte.

2'-Oxy-4'-6'-dimethoxychalcon⁴⁾ (I) wurde zum entsprechenden Flavanon (II) kondensiert, letzteres in die S-fonitrosoverbindung, sodann

¹⁾ v. Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 2803 (1904). — ²⁾ Ibid. 14, 2305, 2307 (1881), Arch. d. Pharm. 1882, S. 16. — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 318 (1899). — ⁴⁾ v. Kostanecki u. Tambor, ibid. 32, 2260.

in der üblichen Weise zum 1,3-Dimethoxyflavonol gespalten und schließlich in das Dioxyflavonol übergeführt.

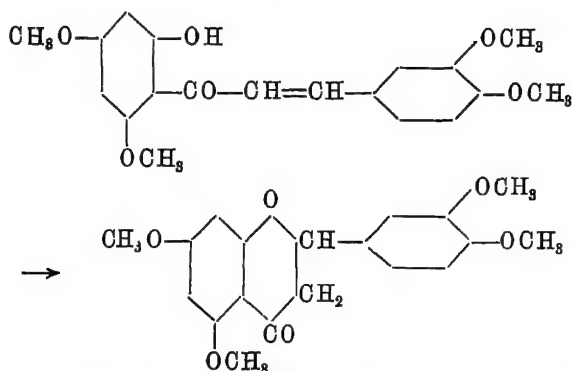


Das so gewonnene 1,3-Dioxyflavonol kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichweißen Nadeln, welche wie das Galangin 1 Mol. Kristallwass. enthalten. Es schmilzt bei 217 bis 218° (Zahns 214 bis 215° [Bb. I, S. 82 Testoni¹⁾ 219 bis 221°).

Auch die Schmelzpunkte der Acetylverbindung des natürlichen Galangin und des 1,3-Dioxyflavonols stimmten überein (140 bis 142°).

Synthese des Quercetins²⁾.

2',3',4',6'-tetramethoxychalcon³⁾ wird in alkoholischer Lösung mit verdünnter Salzsäure 24 Stunden erhitzt. Hierbei entsteht 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanon,

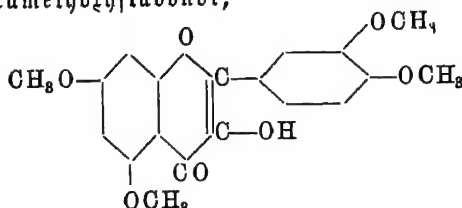


Dieses, von unangegriffenem Chalcon getrennt, bildet, aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 159 bis 160°.

Wird das Flavanon in siedender, alkoholischer Lösung mit Amylnitrit und starker Salzsäure versetzt, so bildet sich das Isonitroso-1,3,3',4'-tetramethoxyflavanon, das durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt wurde. Aus Benzol umkristallisiert, schmilzt es bei 183 (unter Zersetzung)

¹⁾ Gazz. chim. ital. 30, II, 327 (1900) — ²⁾ v. Kostanecki, Lampe und Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 37, 1402 (1904) — ³⁾ v. Kostanecki und Tambor, ibid. 37, 793

Ößt man das 3-onitrosoflavanon in Eisessig auf, setzt 10proz Schwefelsäure zu und kocht einige Zeit, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin 1,3,3',4'-Tetramethoxyflavanol,



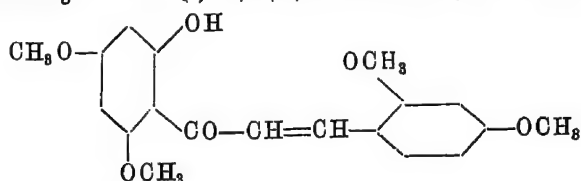
Hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198°. Durch anhaltendes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird das Flavanol entmethyliert und geht über in 1,3,3',4'-Tetraoxyflavanol, welches alle Eigenschaften des natürlichen Quercetins besitzt.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kurze Zeit gekocht, entsteht aus ihm Pentacetylquercetin, das völlig mit dem aus dem Naturprodukte dargestellten übereinstimmt (Schmelzp. 193 bis 194°.)

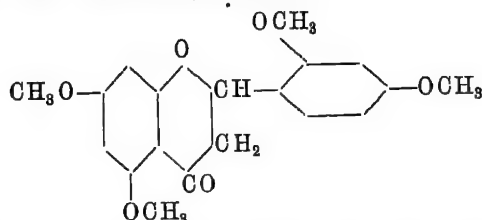
Durch kurzes Kochen der Acetylverbindung mit Jodwasserstoff entsteht chemisch reines Quercetin vom Schmelzp. 313 bis 314° (unter Zersetzung).

Synthese des Morins.

Die Ausarbeitung der Synthese des Morins, des Farbstoffes des Gelbholzes, bot v. Kostanecki, Lampe und Tambor¹⁾ die größten Schwierigkeiten. Die Umwandlung des 2'-Dihydro-6',2,4-tetramethoxychallons,



in das 1,3,2',4'-Tetramethoxyflavanon,

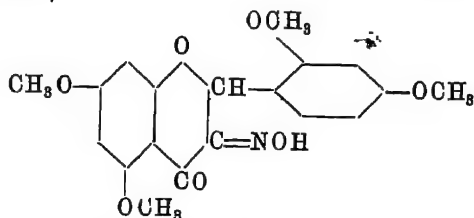


geht durch Kochen der alkoholischen Challonlösung mit verdünnten Mineralsäuren nur langsam vor sich, wendet man dagegen stärkere Säuren an, so verschmiedet der größte Teil der Substanz

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 39, 625 (1906)

Kocht man 5 g Chalkon in einem Liter Alkohol mit 30 g Salzsäure und 90 g Wasser während 24 Stunden, so wird nur ein geringer Teil des Körpers in das entsprechende Flavanon verwandelt. Die Hauptmenge bleibt unverändert. Aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff mehrere Male umkrystallisiert, wird das 1, 3, 2', 4'-Tetramethoxyflavanon rein erhalten. Es bildet weiße Nadeln, Schmelzp. 167 bis 168°. (In alkoholischer Natronlauge mit gelber Farbe löslich, konzentrierte Schwefelsäure löst gelb, die Kryställchen färben sich damit orange.)

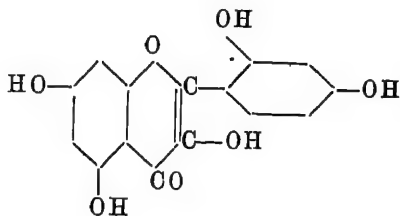
Die Nitrosierung des 1, 3, 2', 4'-Tetramethoxyflavanons geschah mit Amylnitrit und Salzsäure in der üblichen Weise. Das durch Lösen in Natronlauge von unangegriffenem Flavanon befreite α -Isonitroso-1, 3, 2', 4'-Tetramethoxyflavanon,



krystallisiert aus Alkohol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzp. 199°

Löst man den Isonitrosokörper in Eisessig auf, setzt 10 proz Schwefelsäure hinzu und kocht nur kurze Zeit (bei längerem Kochen bilden sich braune, unerquickliche Produkte), so erhält man auf Wasserzusatz eine stickstofffreie Substanz, die nicht das erwartete 1, 3, 2', 4'-Tetramethoxyflavonol darstellt, da sie beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge kein schwer lösliches Natriumsalz gibt, sondern mit schwach gelber Farbe leicht löslich ist. Der Analyse zufolge liegt wohl ein Morintrimethyläther vor, bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure hat schon partielle Entmethylierung stattgefunden.

Aus diesem Äther entsteht mit Jodwasserstoff 1, 3, 2', 4'-Tetraoxyflavonol,



als hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches genau wie natürliches Morin bei 290° schmilzt. Auch das Gemisch beider Präparate schmolz scharf.

Beide färben konzentrierte Schwefelsäure gleich (schwach gelb, bläulich-gelbe Fluoreszenz) und färben die Scheurer'schen Beizen genau in derselben Weise an.

VII. Farbstoffe, die sich vom „Chalkon“ ableiten.

Der Farbstoff der Blüten von *Butea frondosa*.

Butea frondosa, „Dhal“ oder „Pulas“ genannt, zur Familie der Leguminosen gehörend, ist ein schöner, 30 bis 40 Fuß hoher Baum, überall verbreitet in Indien und in Birma, in Nordwest-Himalaja geht er so weit als der Fluß Jhelum. Die Blumen, welche getrocknet „kísú, késú kesuda oder palás-képpúl“ heißen, sind schön orangefarbig, und gleichen, obwohl sie viel größer sind, sehr den Blüten des Heckenjamins (*Ulex europaeus*). Die Eingeborenen sammeln die Blüten im März und April und benutzen sie für gelbe Färbungen, indem sie die Stoffe in heiße oder erkaltete Abkochungen der Blüten tauchen. Dauerhafte Färbungen werden indessen auf solche Weise nicht erhalten, da die Farbe sich abwaschen läßt; wird der Stoff dagegen erst mit Alaun oder Holzasche gebeizt, so bekommt man echte Farben. Von der *Butea frondosa* wird auch der sogenannte „Buteagummi“ oder „bengalische Kino“ gewonnen, der von den Eingeborenen zum Ledergerben benutzt wird.

Die erste Untersuchung der Buteablüten wurde von Hummel und Cavallo¹⁾ ausgeführt. Diese Forscher fanden darin einen Körper, den sie Butein nannten und den sie für den Farbstoff hielten. Später hat Hill²⁾ aus den Blüten citronengelbe Krystalle erhalten, welche die Reaktionen des Fisetins gaben. Doch erst die genauen Untersuchungen von A. G. Perkin und J. J. Hummel³⁾ brachten volle Klarheit über den Farbstoff der *Butea frondosa*.

Butin.

Ein Kilo Buteablüten wird sechs Stunden lang mit kochendem Wasser behandelt, nach Zugabe von 50 cem Schwefelsäure (zur Fersetzung der Glykoside) wird noch eine Stunde gekocht. Von einem geringen, schmierigen Niederschlage wird heiß filtriert, beim Stehen über Nacht scheidet sich etwas teerige Substanz ab, von der wieder filtriert wird, das Filtrat wird drei Stunden auf dem Wasserbade eingedunstet. Von einer neuerdings ausgeschiedenen klebrigen, schwarzen Masse wird abfiltriert, nach einigen Tagen scheiden sich dann beim Stehen Krystalle von Butin ab, im Durchschnitt in einer Ausbeute von 2 Proz. Zur Reinigung wird das Produkt in wenig Alkohol aufgenommen, mit Äther vermischt, mit heißem Wasser zur Entfernung teeriger Substanzen gewaschen, nach dem Verjagen des Äthers wird der Rückstand in heißem Alkohol gelöst und die Lösung mit ganz wenig heißem Wasser versetzt, beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle aus. Diese Methode wird wiederholt, bis der Körper rein ist.

Das Butin (dieser Name wird gewählt, weil der Körper noch nicht der eigentliche Farbstoff ist) krystallisiert in kleinen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 224 bis 226°. Das lufttrockene Produkt enthält gewöhnlich $\frac{1}{2}$ H₂O,

¹⁾ Hummel u. Cavallo, Proc. chem. soc. 10, 11 (1894). — ²⁾ Hill, ibid. 19, 133 (1903). — ³⁾ A. G. Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 85, 1469 (1904).

das Kristallwasser entweicht bei 160° . Kristallisiert man aber Butin aus heißem Wasser um, so bekommt man hellgelbe Blättchen, welche 2 Mol. H_2O enthalten, manchmal auch nur 1 Mol.

Butin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_5$. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Essigsäure und unlöslich in Benzol. Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht ein blaßgelber Niederschlag, mit Eisenchlorid eine tief grüne Färbung. Mit Mineralsäuren und Kaliumacetat bildet es keine Salze. Butin enthält keine Methoxylgruppen.

Triacetylbutin, $C_{15}H_9O_5(C_2H_3O)_3$. Entsteht durch Behandeln mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Pyridin. Farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 123 bis 125° , leicht löslich in Alkohol.

Benzoylbutin, $C_{15}H_9O_5(C_7H_5O)_3$. Wird wie das Acetylderivat mit Benzoylchlorid und Pyridin erhalten. Farblose, wenig in Alkohol lösliche Nadeln, sie schmelzen bei 155 bis 157° .

Wird Butin mit Kali geschmolzen, so werden Protocatechusäure und Resorcin gebildet.

Butintrimethyläther, $C_{15}H_9O_2(OCH_3)_3$. Wird Butin bei Gegenwart von Kali mit Jodmethyl behandelt, so entstehen zwei Methylderivate, die sich durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol voneinander unterscheiden. Das leichter lösliche, farblose Nadeln bildende, ist der Trimethyläther des Butins vom Schmelzpunkt 119 bis 121° , der schwerer lösliche Körper ist der Trimethyläther des Butens, der seine Bildung der Einwirkung des Kaliumhydroxydes verdankt (siehe Buten).

Buten.

Kocht man Butin einige Zeit mit Kalilauge und säuert dann an, so fällt sogleich ein schöner, orangefarbiger, kristallinischer Niederschlag aus, man filtriert rasch und wäscht mit Wasser nach. Im Filtrate befindet sich noch Butin, indem man aber aufs Neue alkalisch macht und kocht, kann eine weitere Quantität des neuen Körpers erhalten werden.

Diese Substanz ist der eigentliche Farbstoff der Buteabkitten, das Butein. Es bildet glänzende, orangerote Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 213 bis 215° liegt, hat man aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, so besteht der Körper aus 1 Mol. Kristallwasser.

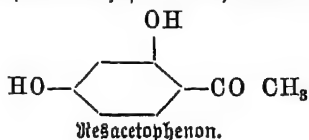
Butein hat die Formel $C_{15}H_{12}O_6$, es ist also dem Butin isomer. Der Farbstoff ist leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther und viel weniger in heißem Wasser löslich, als Butin. Seine Lösungen in Alkalien haben eine tief orangerote Farbe, desgleichen die Lösung in heißem alkoholischen Kaliumacetat, doch entsteht mit letzterem kein unlösliches Monokaliumsalz. Alkoholisches Bleiacetat gibt einen tief roten Niederschlag, Eisenchlorid eine olivbraune Färbung.

Versetzt man eine dünne Paste von Butein mit Eisessig mit einigen Tropfen kalter konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich nach einigen Minuten dunkelrote Nadeln mit stahlblauem Reflex. Dieser Körper, der zweifellos die Schwefelsäureverbindung des Butens ist, kann nicht isoliert werden, da er sich beim Waschen mit Eisessig in die Komponenten zerlegt. Kocht man ihn in Eisessiglösung mit Schwefelsäure, so erhält man grünliche Kristalle, aus

em Filtrat davon fällt Wasser ein braunes, mit blavioletter Farbe in Alkalien lösliches Produkt, das geheizten Rattun ähnlich wie Anthragallol anfärbt.

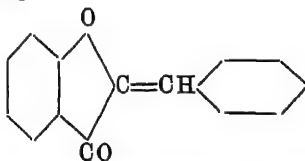
Trimethylbuterin, $C_{15}H_{21}O_2(O\cdot CH_3)_3$. Dieser Körper bildet sich, wie oben gezeigt, bei der Methylierung von Butin, er kann auch direkt durch Methylieren von Butein erhalten werden, doch entsteht dann immer daneben was Butinäther. Er bildet glühende gelbe Blättchen vom Schmelzp. 156 bis 158°. Kocht man Butintrimethyläther mit alkoholischer Kalilauge, so geht in Buteinäther über.

Kalischmelze des Buteins. Wird Butein bei 200 bis 220° der Kalischmelze unterworfen, so entstehen Resorcin und Protocatechusäure. Kocht man dagegen mit 50 proz. Kalilauge, bis die Flüssigkeit braun geworden ist, so erhält man neben Protocatechusäure noch Resacetophenon



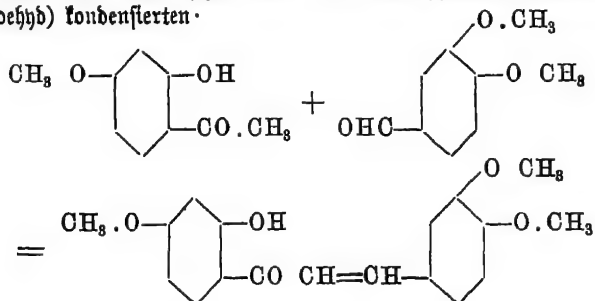
Konstitution und Synthese des Buteins und des Butins.

In seinen Färbeeigenschaften (siehe unten) gleicht das Butein sehr den Derivaten des Phenylketocumarans, wie sie von Friedländer und Rüdert¹⁾ aufgestellt worden sind, z. B.



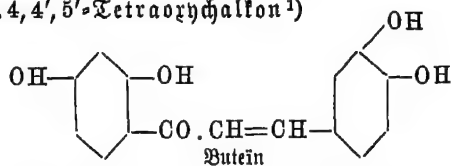
Doch war eine solche Formel aus verschiedenen Gründen abzulehnen. Die wahrscheinlichste Annahme war, daß Butein ein Kondensationsprodukt von Resacetophenon mit Protocatechualdehyd ist

Diese Annahme war tatsächlich richtig, denn es gelang Perkin und Hummel die Synthese des Butintrimethyläthers, indem sie Monomethylresacetophenon in Gegenwart von alkoholischem Kali mit Dimethylprotocatechualdehyd (Veratrumaldehyd) kondensierten.

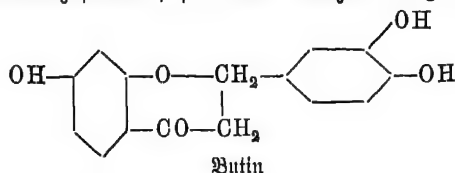


¹⁾ Friedländer u. Rüdert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 879 (1896)

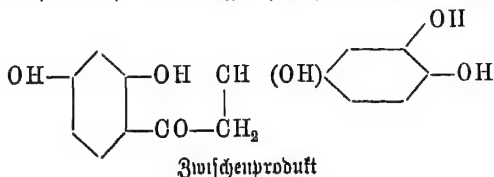
Der auf solche Weise erhaltene Körper war vollkommen identisch mit dem Trimethylbuterin. Butein ist also 2,4,4',5'-Tetraoxybenzylidenacetophenon oder 2,4,4',5'-Tetraoxychalkon¹⁾



Was nun die Konstitution des Butins betrifft, so muß dieses noch die beiden Hydroxylgruppen des Catechinrestes intakt haben, da es mit Bleiacetate einen Niederschlag gibt, es war darum anzunehmen, daß die eine der Hydroxylgruppen des Resorcinrestes zur Bildung eines Ringes verwendet worden ist. Ferner kann das Butin keine Doppelbindung mehr enthalten, da es farblos ist. Faßt man dies alles zusammen, so kommt man zu einer Flavanonformel



Wie Kostaneč²⁾ mit zahlreichen Mitarbeitern gezeigt hat, lassen sich Chalkone durch Kochen mit verdünnten Säuren in Flavanone überführen. Da nun Butantrimethyläther beim Kochen mit Schwefelsäure in Butintrimethyläther übergeführt wird, und da ferner auch Butein selbst, durch Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung, leicht in Butin umgewandelt wird, welches Butin beim Kochen mit Kalilauge wieder Butein liefert, so liegt im Butein unzweifelhaft das oben erwähnte 3,4',5'-Trioxyflavanon vor. Bei den beiden entgegengesetzt verlaufenden Umlagerungen ist ein Zwischenprodukt anzunehmen, das durch Verlust von Wasser sowohl in Butin als in Butein übergehen kann.



¹⁾ Die Stammsubstanz, das „Chalkon“, ist nach v. Kostaneč das Benzalacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH=CH \cdot C_6H_5$, aus welchem, durch Eintritt arochromer Hydroxylgruppen, Farbstoffe entstehen können. Was die Bezifferung der Chalkone betrifft, so wäre es das praktischste, die Zahlen für die Substituenten desjenigen Kernes, der später den eigentlichen Flavonring bildet, ohne Striche, die Zahlen in zweiten (dem Aldehyd zugehörigen) mit Strichen zu schreiben. Das wäre analog der Bezifferung der Flavone. Doch verfuhr v. Kostaneč in seinen ersten Veröffentlichungen über Chalkone gerade umgekehrt, und da die Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft auch diese Schreibweise Kostanečs angenommen haben, so muß es jetzt dabei bleiben (v. Kostaneč, Privatmitteilung) — ²⁾ v. Kostaneč, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 773, 779, 784 (1904).

Färbeeigenschaften von Butin und Butein.

Obgleich Butin kein Farbstoff ist, färbt es gebeizte Zeuge doch genau so, wie das Butein, es geht daraus hervor, daß Butin durch die Beizen in Butein verwandelt wird.

Chrombeize	Tonerde	Zinn	Eisen
Rötliches Braun	Ziegelrot	Reines Gelb	Bräunliches Schwarz

Die färbenden Eigenschaften der Buteablüten.

Da der Farbstoff in der Pflanze als Glykosid vorhanden ist, so färben die Blüten gebeizten Stann gar nicht und Wolle, im sauren Bade, nur schwach. Wird aber, durch vorhergehendes Kochen mit verdünnter Salzsäure, das Glykosid gespalten, so erhält man einen kräftigen Farbstoff. Auf gebeizter Wolle ergeben folgende Töne erhalten

Chrom	Tonerde	Zinn	Eisen
Tiefes Terrakotta	Schönes Orange	Schönes Gelb	Bräunliches Oliv

Der Farbstoff gibt auf Chrombeize ein kräftiges Rot, doch sind leider diese Färbungen sehr lichtunecht.

VIII. Abkömmlinge des Cumarans.

Catechu.

Catechin, der wichtigste Bestandteil des Catechu (Bd I, S. 298), ist allerdings Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden.

Clauser¹⁾ empfiehlt zur Darstellung des Catechins folgendes Verfahren.

100 g pulverisierte Würfelfcatechu werden, mit 100 g ausgeglühtem Quarzand gemischt, im Soxhletapparat mit Äther völlig extrahiert. Am Ausweichen der Eisenchloridreaktion wird dieser Punkt erkannt. Das Vermischen mit Sand verhindert das Zusammenbacken des verschmierenden Extraktionsgutes. Das Ausziehen erfordert 15 bis 18 Stunden. Der Äther wird sodann verpumpt und der sirupöse Rückstand mit wenig Wasser verrührt. Hierdurch geht in den kristallisierten Zustand über. Nach dem Absaugen und Trocknen verbleiben 33 g Rohcatechin. Zwecks Reinigung löst man 50 g Rohcatechin in 200 ccm siedendem Wasser, filtriert und läßt erkalten, wobei Catechin sofort kristallisiert. Auf dem Filter hinterbleibt ein gelbgrüner, in Wasser unlöslicher, in Essigester sehr leicht löslicher Körper, der nach Angaben Ettis²⁾ vorwiegend aus Quercetin besteht.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser, zuletzt in Gegenwart in Tierkohle, erhält man das Catechin in reiner Form, aus 100 g Catechu 9 bis 20 g

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 36, 102 (1903) — ²⁾ Etta, Ann. d. Chem. 36, 327.

Der Schmelzpunkt dieses lebiglich durch längeres Liegen an der Luft getrockneten Catechins liegt bei 96° .

In der Literatur findet man die größten Widersprüche bezüglich des Kristallwassergehaltes des Catechins. Clauser glaubt im Catechin zwei Gruppen von Kristallwasser annehmen zu müssen, weil der größte Teil (3 aq) bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure abgegeben wird, der Rest aber erst bei 100° entweicht (1 aq). Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Produktes liegt bei 176° , das wasserfreie schmilzt bei 210° .

A. G. Perkin und E. Yoshitake¹⁾ befolgen bei ihren Untersuchungen über Acacia- und Gambircatechin eine andere Darstellungsweise des Catechins.

Sie benutzten Würfelcatechin, der, fein gepulvert, mit dem zehnfachen Gewichte Essigäthers ausgekocht wurde (Vgl. Liebermann u. Tauschert, Vb. I, S. 301.) Das Extrakt dampfte man ein, löste den Rückstand in der zehnfachen Menge kochenden Wassers, filtrierte und wusch die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Kristalle mit wenig Wasser.

Nun wurde wieder in Wasser gelöst, mit Bleiacetat tropfenweise versetzt, bis kein gefärbter Niederschlag sich mehr bildete und das Filtrat fast farblos ablief. Letzteres wurde heiß mit Schwefelwasserstoff behandelt, aus dem Filtrate vom Schwefelblei fielen Kristalle aus. Nach diesem Verfahren, das auf Berzelius²⁾ zurückgeht, werden in guter Ausbeute fast farblose Kristalle erhalten.

Zur weiteren Reinigung wird zuerst aus 25 Proz. Alkohol umkristallisiert, dann wird in 10 Tln kochendem Essigester aufgenommen, die Lösung mit 6 Tln kochenden Benzols versetzt, mit Tierkohle behandelt und rasch filtriert. Die nach dem Erkalten gewonnenen farblosen glänzenden Nadeln wäscht man mit Benzol. Nach dem Trocknen bei 100° sintern sie bei 140° und schmelzen bei 175 bis 177° . Verschiedene fraktionierte Kristallisationen ließen keine Substanz von anderem Schmelzpunkt entstehen.

Das bei 100° getrocknete Produkt besaß die Formel $C_{15}H_{14}O_6$, während das lufttrockene Präparat 4 Mol. Kristallwasser enthält. Zu denselben Formeln gelangten ebenfalls v. Kostanecki und Tambor³⁾. Die Angaben von Clauser⁴⁾, daß das über Schwefelsäure getrocknete Produkt, welches dabei 3 H_2O verlor, bei 176° , das bei 100° getrocknete aber bei 210° schmilzt, stehen demnach im Widerspruch zu den sehr genauen Versuchen von Perkin und Yoshitake.

Ettis Befund (Vb. I, S. 304), daß Catechin beim Erhitzen über 100° Konstitutionswasser verliert, ist ebenfalls unwichtig.

Das von Perkin und Yoshitake dargestellte Catechin besitzt folgenden Eigenschaften:

Löslichkeit: Leicht löslich in Alkohol, Essigester (lufttrocken), weniger in Äther, wenig in kaltem Wasser. Unlöslich in diesen Flüssigkeiten, wenn bei 100° getrocknet.

¹⁾ A. G. Perkin u. E. Yoshitake, Journ. chem. soc. 81, 1160 (1902) —

²⁾ Berzelius' Jahresbericht 14, 235 (1837) — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1867 (1902) — ⁴⁾ Clauser, l. c.

Mit Bleiacetatlösung: Farbloser Niederschlag.

Mit Eisenchloridlösung. Grüne Färbung.

Mit Eisenchlorid und Natriumacetat Tiefes Violett.

Mit Fichtenholzspan und HCl Phloroglucinreaktion. Kochende verdünnte Salzsäure. Braune Produkte. Mit Kaliumacetat oder Mineralsäuren: Keine schwer löslichen Salze. Catechin enthält keine Methoxylgruppe.

Was die färbenden Eigenschaften der Catechine betrifft, so sind diese Körper an und für sich kaum als Farbstoffe zu bezeichnen, sie werden es erst durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln, durch welche sie in braune Produkte (die sogenannte Rubin- und Japonssäure) verwandelt werden.

Auf gebeizter Wolle erhält man mit Catechin ohne Oxydation folgende Färbungen Chrombeize blasses Olive, Zonerde: blasser Lederfarbe, Eisen: blasses, stumpfes Schwarz.

Ein Pentabenzoylderivat, $C_{15}H_9O_6 (C_7H_5O)_5$, wurde von A. G. Perkin und Yoshitake¹⁾ erhalten. Diese Forscher fügten zu einer Lösung von 1 g Catechin in 20 g Pyridin allmählich 23 g Benzoylchlorid. Das Produkt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet, wurde zuerst aus Methylalkohol, dann aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkristallisiert.

Schwammige Masse farbloser Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 158°. Leicht in Aceton, schwer in kaltem Alkohol löslich.

Tetrabenzoylcatechin, $C_{15}H_{10}O_6 (C_7H_5O)_4$. Verwendet man bei der Benzoylierung weniger Benzoylchlorid, so entsteht die Tetrabenzoylverbindung, farblose Prismen, Schmelzp. 171 bis 172°. Leicht in Aceton, schwer in Alkohol löslich.

Catechinbleiacetat, $C_{15}H_{14}O_6.Pb(C_2H_3O_2)_2$. Versetzt man eine heiße wässrige Lösung von Catechin mit Bleiacetat und etwas Essigsäure, so fällt Catechin und Catechinbleiacetat aus, letzteres ist in heißem Wasser unlöslich. Es bildet kleine, glänzende, farblose Nadeln.

Disazobenzolderivat (A. G. Perkin und Yoshitake), $C_{16}H_{12}O_6.N_2.C_6H_5$. Zu einer eisgekühlten wässrigen Lösung von Catechin und Natriumacetat wird Diazoniumsulfatlösung gefügt, solange ein Niederschlag entsteht. Durch Auskochen mit Alkohol wurde dem getrockneten Präparat etwas Jaz entzogen, dann wird in kochendem Nitrobenzol gelöst unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und von $\frac{1}{4}$ Volumen kochenden Alkohols.

Rachsfarbene Nadeln, sie sintern bei 185° und schmelzen bei 193 bis 195°; fast unlöslich in kochendem Alkohol, löslich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

Vor langer Zeit hat Etti (Bd. I, S. 306) ein Azobenzolderivat des Catechins beschrieben, da aber die Eigenschaften dieses Körpers von denen des oben beschriebenen etwas abwichen, haben Perkin und Yoshitake die Versuche von Etti wiederholt und das Produkt sorgfältig gereinigt, es besaß dann ganz dieselben Eigenschaften wie ihre Verbindung.

Acetyl-disazobenzolcatechin, $C_{15}H_9O_6 (N_2C_6H_5)_2 (C_2H_5O)_3$. Wurde erhalten durch fünfstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachherige

¹⁾ Perkin u. Yoshitake, l. c.

Ausfällung mit Alkohol. Der Körper bildet glänzende orangerote Nadeln vom Schmelzpunkt 253 bis 255°. Leicht in Benzol, gar nicht in Alkohol löslich. v. Kostanecki und Tambor¹⁾ wiederholen die Darstellung des Acetylcatechins nach Liebermann und Tauchert²⁾, bestätigen die Schmelzpunktangabe von 129 bis 131°, sehen in ihm jedoch nicht ein Diacetyl-, sondern ein Pentacetylcatechin. Da eine Elementaranalyse wegen des zu geringen prozentualen Zahlenunterschiedes keinen Schluß auf die Konstitution des Acetylderivats zu geben vermag, so wurde die Molekulargröße und Acetylzahl bestimmt³⁾. Aus diesen Bestimmungen ergab sich, daß das Acetylcatechin ein Pentacetylderivat ist.

Auch Clausen⁴⁾ bestimmte die Acetylzahl, nachdem er erkannt hatte, daß die Elementaranalyse keine genügenden Anhaltspunkte zu geben vermag. In anderen gebrauchlichen Vorfahren, wie Acetylierung mit Chloracetylchlorid oder Chloressigsäureanhydrid, versagten infolge der leichten Zersetzlichkeit des Catechins.

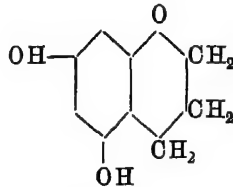
Ein großer Fortschritt in der Erkenntnis des Catechins wurde durch v. Kostanecki und Tambor⁵⁾ ausgeführte Methylierung erzielt. Mit Dimethylsulfat und Alkali wurde ein Tetramethyläther erhalten, der in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpt. 142 bis 143° kristallisiert. In rein konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe und gelblicher Fluoreszenz. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat läßt sich aus ihm ein Monacetyltetramethylcatechin vom Schmelzpt. 92 bis 93° darstellen. Nachdem Tetramethyläther wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat ein Catechirpentamethyläther erhalten, der bei weiteren Acetylierungsversuchen unverändert blieb. Das Catechin enthält demnach fünf Hydroxyle, von denen vier leicht methylierbar sind. Daher kann die Formel bereits zergliedert werden zu $C_{11}H_{10}O(OH)_5$.

Durch Bromieren⁶⁾ in Chloroform- oder Eisessigsäurelösung, am besten im Sonnenlichte, wurde ein Monobromderivat vom Schmelzpt. 173 bis 174° erhalten, welches bei der Oxidation mit warmer Kaliumpermanganatlösung Veratrumsäure, aber keine Bromveratrumsäure liefert. Da andererseits das Catechin in der alkalischen Melze Phloroglucin und Brenzcatechin gibt, so folgt hierdurch, daß das Brom in den Phloroglucinkernen eingetreten ist. Durch Oxidation des Catechintetramethyläthers mit kalter Chromsäurelösung unter Verwendung desselben Verfahrens, das vom Brasilintrimethyläther zu Trimethylbrazilon führte, erhielten v. Kostanecki und Tambor einen in schönen orangegefärbten Nadeln kristallisierenden Körper vom Schmelzpt. 210°, der in reiner konzentrierter Schwefelsäure im ersten Augenblicke mit violetter, rasch in Schmutzrot und schließlich in brauner Farbe aufgenommen wurde. Dieses Oxidationsprodukt, das eine Methoxygruppe und ein Wasserstoffatom weniger enthält als der Catechintetramethyläther, hat chinonartigen Charakter. Die Autoren nannten es Catechintrimethyläther. Bei diesem Oxidationsvorgange bleibt der Brenzcate-

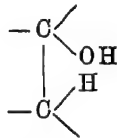
¹⁾ l c — ²⁾ Ber d deutsch chem Ges 13, 695 (1880) — ³⁾ Karnowskii u Tambor, ibid 35, 2408 (1902) — ⁴⁾ l c — ⁵⁾ l c — ⁶⁾ v. Kostanecki u Tambor, Ber d deutsch chem. Ges 39, 4007 (1906)

chinrest völlig unverändert, denn bei der Oxydation des Trimethylcatechons mit kalter Kaliumpermanganatlösung wurde mit guter Ausbeute Veratrumsäure gebildet.

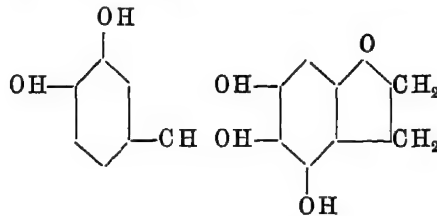
Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß das Catechin neben dem reinen Brenzcatechinrest ein substituiertes Phloroglucinmolekül enthält. Diese Seitenkette kann nur dem Chroman- oder Cumaranthypus angehören. Bei der Annahme eines Chromanernes



mißte, da kein O-Atom mehr disponibel ist, der Brenzcatechinrest direkt am Phloroglucinrest hängen. Das ist jedoch ausgeschlossen, da bei der Kaliumschmelze nie ein Diphenylderivat erhalten wurde. Eine andere Möglichkeit, daß der Brenzcatechinrest in den Chromanern eingreifen könnte, erscheint aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil das durch Dimethylsulfat schwer methylierbare Hydroxyl im γ -Pyranern sich befinden und das Bestehen einer Atomgruppierung



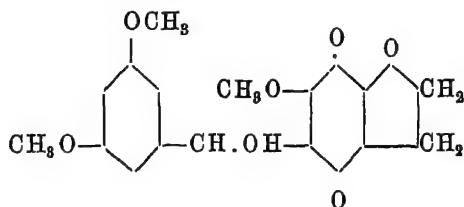
verbeiführen mißte. Dieses würde der Anhydrierung zu einem Chromenderivate unterliegen. Eine solche konnte nicht verwirklicht werden. Von den Formeln mit einem Cumaranern ist die folgende die wahrscheinlichste für das Catechin.



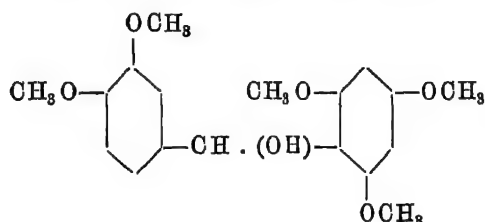
Der Brenzcatechinrest ist nicht in den Cumaranern getreten. Dies folgt aus der Tatsache, daß trotz des energichsten Bromierens stets nur ein Monobromcatechintetramethyläther erhalten werden konnte. Es kann im Phloroglucinern daher nur eine Stellung frei und durch Brom substituierbar sein. Aus dem Br-Catechintetramethyläther, in welchem alle H-Atome des Phloroglucins festes besetzt sind, bildet sich kein ähnliches Oxydationsprodukt.

Das Monoacetyltetramethylcatechin liefert dasselbe Oxydationsprodukt wie das unacetylierte, während Pentacetylcatechin von kalter Chromsäure nicht an-

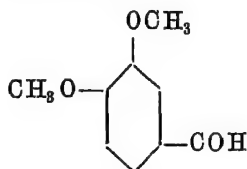
gegriffen wird. Die Konstitutionsformel des Catechonttrimethyläthers demnach



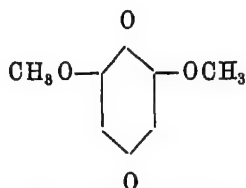
Trimethylcatechon ist kein o-Chinon, da es mit o-Diaminen zu 1 Azin zusammentritt. Daß es ein p-Chinon ist, geht aus dem analogen Verhalten des Pentomacluripentamethyläthers hervor.



Dieser zerfällt nämlich bei der Oxydation in Veratrimaldehyd und in methoxybenzochinon.

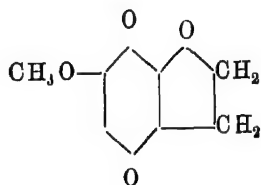


Veratrimaldehyd

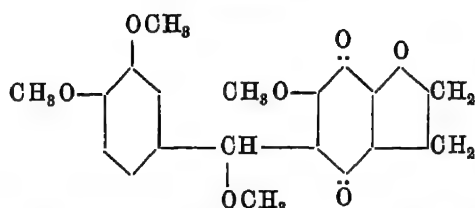


Dimethoxybenzochinon.

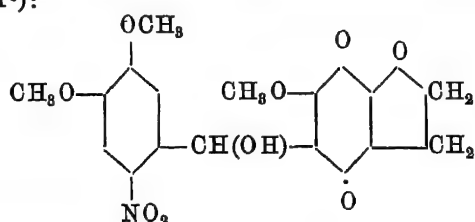
Ein dem Trimethylcatechon ähnliches Zwischenprodukt konnte nicht erhalten werden, ebensowenig durch vorsichtige Oxydation des Catechonttrimethyläthers dem Dimethoxybenzochinon analoger Körper



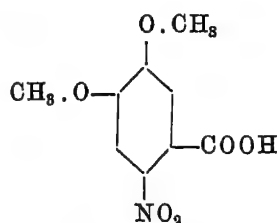
Ähnlich der Oxydation des Catechintetramethyläthers führt auch Oxydation des Catechinpentamethyläthers zu einem Catechontetramethyläther



Ein weiterer Beleg für die Richtigkeit der Trimethylcatechinformulierung liefert die Nitrierung dieses Körpers. Da sämtliche Wasserstoffatome im Phloroglucin Kern besetzt sind, so mußte die Nitrogruppe in den Brenzcatechinkern eintreten. Auch wurde durch Oxydation des Nitrocatechintrimethyläthers (Schmelzp. 141°):



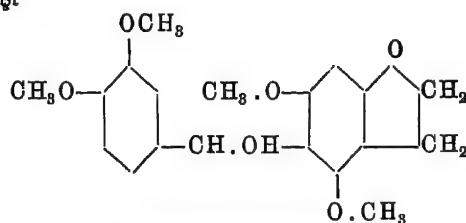
Nitroveratrumsäure



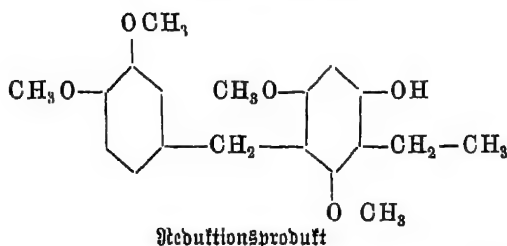
erhalten.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde der Catechintetramethyläther in einen Körper übergeführt, der bei der Behandlung mit Dimethylsulfat einen kristallisierten Methyläther lieferte. Seine Analyse zeigte, daß bei der Reduktion zwei Wasserstoffatome hinzugeetreten und ein Sauerstoffatom verloren gegangen war.

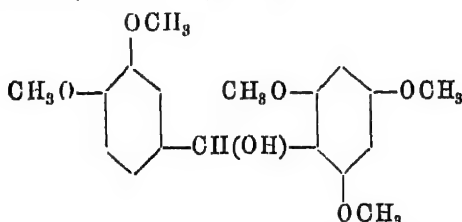
Der Cumarankern ist aufgespalten worden unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome, das alkoholische Hydroxyl des Catechintetramethyläthers wurde durch Wasserstoff ersetzt



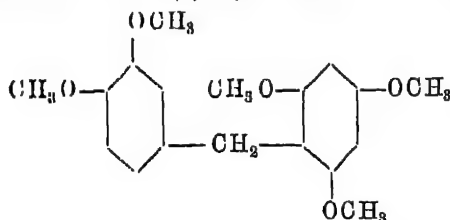
Catechintetramethyläther



Der Methyläther des Reduktionsproduktes ist demnach das 2, 4, 6, 3', 4'-Pentamethoxy-3-äthylbiphenylmethan. In ganz analoger Weise wurde aus dem Leutomacurinpentamethyläther:



ein pentamethoxylirtes Diphenylmethanderivat erhalten



welches nur eine Methylgruppe weniger enthält, als das entsprechende Reduktionsprodukt aus Catechintetramethyläther und ihm zum Verwechseln ähnlich ist. Diese Verhältnisse veranschaulichen die nahen genetischen Beziehungen zwischen Macurin und Catechin.

Eine Anzahl von Untersuchungen ergaben, daß bei der Einwirkung starker Alkalien auf Catechin außer dunkelgefärbten Oxydationsprodukten, Tanninsäuren genannt, noch die Entstehung von Phloroglucin und Protocatechusäure beobachtet werden konnte.

Um die Oxydationswirkung der Luft auf alkalische Catechinlösung zu verhindern, kocht Clausen das Catechin unter völligem Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre mit 10 Proz. Kalilauge mehrere Stunden und erhält nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther Phloroglucin.

In seinem Verhalten gegen Ammoniak zeigt sich Catechin als ein substituiertes Phloroglucin. Gleich diesem läßt sich nach Clausen¹⁾ bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine Phenolgruppe durch die Amidogruppe substituieren

¹⁾ Ber d deutsch chem Ges 36, 106 (1903)

Die Amidogruppe spaltet sich jedoch durch hydrolytische Operationen sehr leicht in Form von Ammoniak wieder ab. 10 g Catechin werden mit 30 ccm höchstconzentrierter Ammoniaklösung übergossen. Entfernt man dann das Ammoniak sowie das Wasser im Vakuumexsikkator, so hinterbleibt ein Sirup, aus welchem sich kleine nadelförmige Krystalle ausscheiden.

Diese stellen, aus Alkohol umkrystallisiert, eine in Wasser und verdünnter Mineralsäure leicht lösliche Substanz vor. Aus einer solchen Lösung scheidet sich Catechin ab, während sich in der Lösung Chlorammonium nachweisen läßt. Mit Natronlauge erleidet diese Substanz gleichfalls Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak.

Einwirkung von Formaldehyd auf Catechin.

Catechin kondensiert sich nach Clausen (10) in wässriger Lösung bei Gegenwart von Spuren von Salzsäure leicht und quantitativ mit Formaldehyd, schwieriger mit Acetaldehyd, gar nicht mit den homologen Aldehyden der Fettreihe und mit aromatischen Aldehyden. Mit Formaldehyd ist dieser Reaktionsverlauf ein momentaner, er kann sogar zur quantitativen Bestimmung des Catechins sowohl, als auch des Formaldehydes benutzt werden.

20 g Catechin werden in 200 ccm Wasser heiß gelöst, mit 1 ccm 5proz. Salzsäure und 30 ccm 40proz. Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert.

Der weiße, flockige Niederschlag wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Das Kondensationsprodukt konnte auf keinerlei Weise zur Krystallisation gebracht werden. Es löst sich leicht in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Chloroform. In Alkali löst es sich auf, ohne an der Luft so leicht oxydierbar zu sein wie Catechin.

Ein zweites Catechin aus dem Gambircatechin.

A. G. Perkin und Nooshitake¹⁾ haben in den letzten Mutterlaugen, die beim Umkrystallisieren des Hochcatechins abfielen, ein neues, höher schmelzendes Catechin entdeckt.

Durch Zusatz von Kochsalz wurde zuerst eine braune klebrige Masse gefällt, dann wurde mit Essigester extrahiert, das Lösungsmittel verdunstet, und der Rückstand aus Wasser mehrmals umkrystallisiert. Die Ausbeute an dem neuen Körper ist sehr gering.

Er bildet kleine, schwach gelbliche Prismen von dem hohen Schmelzpunkt 235 bis 237° und enthält, an der Luft getrocknet, kein Krystallwasser. Sonst verhält er sich genau so wie das Catechin aus Gambircatechin. Mit Alkali verschmolzen liefert er Phloroglucin, Protocatechinsäure und eine flüchtige Säure vom Geruche der Essigsäure.

Das Azobenzolderivat, dargestellt wie das des Catechins, hat wahrheinlich die Formel $C_{11}H_{12}O_6(N_2C_6H_5)_2$. Es bildet glänzende, orangefarbene Tafeln, die bei 215 bis 217° schmelzen, unlöslich in Alkohol, aber in Alkalien mit orangefarbener Farbe löslich sind.

¹⁾ A. G. Perkin u. Nooshitake, 10

Der Körper liefert eine Acetylverbindung (Nadeln) vom Schmp. 250 bis 253°, sie ist leicht in Benzol löslich.

Das Catechin aus Acaciacatechu.

Die Pflanze *Acacia Catechu* und ihre geographische Verbreitung schon im ersten Bande eingehend beschrieben worden (Bd. I, S. 298). Die Droge selbst betrifft, so sei hier noch angeführt, daß, während die gleichen Sorten *Acaciacatechu* durch Extraktion des Holzes mit Wasser erzwungen, eine feinere Sorte dargestellt wird, indem Zweige in eine heiß geseigte Lösung des Holzextraktes gehängt werden, beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich dann Krystalle an den Zweigen fest. Dies Produkt, das „Kath“ oder „Kasser indischer Catechu“ genannt wird, wird selten nach Europa exportiert, sondern von den Eingeborenen zum Rauen zusammen mit der Droge gebraucht.

A. G. Perkin und Yoshitake¹⁾ haben bei einer genauen Untersuchung des Catechins aus *Acaciacatechu* gefunden, daß dieses zwar mit dem Catechin aus *Gambircatechu* isomer, aber nicht identisch ist. Das Catechin wurde aus *Gambircatechu* gewonnen, es enthält, an der Luft getrocknet, 3 Krystallwasser, es verliert diese beim Trocknen auf 160°, der Körper dann die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$. Er sintert beim Erwärmen, wird bei weiterem Erwärmen wieder fest und schmilzt schließlich bei 205° (unter Zersetzung).

Es läßt sich nun schwer entscheiden, ob dieses Catechin mit einem von früheren Forschern beschriebenen identisch ist.

Gautier²⁾ hat neuerzeit behauptet, Catechu enthalte drei Catechine a, b, c. Sein Catechin a schmilzt bei 204 bis 205°, enthält aber 2 Mol. Krystallwasser. Das Catechin von Liebermann und Taucher bei der Analyse dieselben Zahlen (Bd. I, S. 302), es scheint aber, daß ein Gemisch zweier Catechine vorlag.

Zwenger³⁾ gibt für Catechin den Schmelzpunkt 217° an, und dieses ist in alle Handbücher übergegangen, sie ist auch in dem ersten Bande (S. 298) als Schmelzpunkt des Catechins angegeben.

Perkin und Yoshitake erwähnen aber ausdrücklich, daß sie nie solchen gefunden haben, sondern daß es eben mindestens drei Catechine gibt, deren Schmelzpunkten 175 bis 177° und 235 bis 237° aus *Gambircatechu* und 205° aus *Acaciacatechu*.

Das *Acaciacatechin*, wie es zum Unterschiede von den Catechinen *Gambircatechu* genannt wird, gibt bei der Kalischnmelze dieselben Produkte wie die anderen, gleiches auch in seinem übrigen Verhalten diesen sehr.

Pentaacetylderivat, $C_{15}H_9O_6(C_2H_5O)_5$, wurde nach der Perkin'schen Methode dargestellt. Aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisiert.

¹⁾ A. G. Perkin u. Yoshitake, Journ. chem. soc. 81, 1169 (1905). — ²⁾ Gautier, Bull. soc. chim. 34 (1878). — ³⁾ Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 37, 320 (1841).

fiert, bildet es farblose, wenig in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 160°.

Pentabenzoylderivat, $C_{18}H_9O_8(C_7H_5O_2)_5$. Das nach der Pyridinmethode erhaltene Produkt bildet prachtvolle, prismatische Nadeln, welche bei 181 bis 183° schmelzen und leicht in Aceton, aber schwer in Alkohol löslich sind.

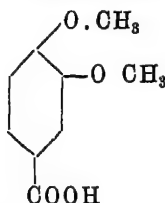
Disazobenzolderivat, $C_{15}H_{12}O_8(N_2 \cdot C_6H_5)_2$. Der Körper, der wie das entsprechende Derivat des Gambircatechins dargestellt wurde, bildet feine, lachsrote Nadeln, die bei 198 bis 200° schmelzen, sie lösen sich in Alkalien mit orangeroter Farbe. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein Triacetylderivat, $C_{15}H_9O_8(N_2 \cdot C_6H_5)_2(C_2H_3O)_3$, vom Schmelzp. 198 bis 200°. Orangerote Blättchen.

Acaciacatechintetramethyläther, $C_{15}H_{10}O_2(O \cdot CH_3)_4$. Behandelt man dies Catechin nach der gewöhnlichen Weise mit Dimethylsulfat, so erhält man den Tetramethyläther, der farblose Nadeln bildet, wenig löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Alkalien. Er schmilzt bei 152 bis 154°. Versetzt man eine essigsaure Lösung des Körpers mit einigen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine mehrere Stunden bleibende indigblaue Färbung¹⁾.

Monooacetylacaciacatechintetramethyläther. Lange Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 137°. Demnach enthält der Tetramethyläther eine freie Hydroxylgruppe.

Oxydation des Acaciacatechintetramethyläthers mit Kaliumpermanganat.

Das Catechin wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und mit Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur so lange behandelt, bis die rote Farbe stehen blieb. Es wurde Veratrumfäure



und eine Substanz von Phenolcharakter erhalten, welche wahrscheinlich Phloroglucindimethyläther war.

Die Oxydation mit Chromsäure lieferte bloß Veratrumfäure.

Oxydation mit Ferricyankalium

Fügt man zu einer wässrigen Lösung von Catechin oder Acaciacatechin Ferricyanalkaliumlösung, so findet eine Oxydation erst statt, wenn noch ein Alkaliacetat dazu gegeben wird. Das Reaktionsprodukt, das, an der Luft getrocknet, ein in

¹⁾ Die gleiche Reaktion zeigt auch das gewöhnliche Catechin

reinem Alkohol leicht lösliches, orangerotes Pulver vorstellt, ist in Alkalien mit orangebrauner Farbe löslich, mit Kaliumacetat liefert es ein amorphes, rotbraunes Kaliumsalz. Es gelang leider nicht, den Körper in kristallisiertem Zustande zu erhalten. Es wurde zuerst angenommen, der Körper sei die sog. „Japonsäure“.

Bekanntlich haben schon Swanberg und später Schützenberger und Kad die Oxydationsprodukte des Catechins studiert (Bd. I, S. 303, 304). Denn, wie bereits erwähnt, ist Catechin selbst kein Farbstoff, sondern wird erst zu einem solchen, wenn es im Farbbeck bei Gegenwart oxydischer Beizen auf der Faser selbst oxydiert wird. Dies Oxydationsprodukt, das Schützenberger und Kad als eine dunkelfarbige, unlösliche Verbindung erhielten, als sie eine heiße Catechinslösung mit Kaliumchromat behandelten, wurde als Japonsäure bezeichnet.

Der von Perkin erhaltene Körper ist aber jedenfalls ein von der Japonsäure verschiedener neuer Farbstoff, er färbt gebeizten Kattun, besonders bei Gegenwart von Kalk, orangebraun und ziemlich seifenecht an. Japonsäure aber gibt unter diesen Bedingungen ganz andere Färbungen, hauptsächlich sind sie schwächer. Vielleicht ist dieser Farbstoff mit dem Catechon von v. Kostanecki und Tambor verwandt.

Daß Catechin und Acaciacatechin verschiedene, wenn auch isomere Körper sind, sieht man leicht, wenn man die Schmelzpunkte ihrer Abkömmlinge vergleicht:

	Schmelzp. Grad		Schmelzp. Grad
Pentaacetylcatechin ¹⁾ .	124—125	Pentaacetylacaciacatechin . .	158—160
Pentabenzoylcatechin . .	151—153	Pentabenzoylacaciacatechin .	181—183
Azobenzolcatechin . .	193—195	Azobenzolacaciacatechin .	198—200
Catechintetramethyläther	144—146	Acaciacatechintetramethyläther	152—154
Acetylcatechintetramethyläther ¹⁾ . . .	92—93	Acetylacaciacatechintetramethyläther	185—187
Acetylazobenzolcatechin .	253—255	Acetylazobenzolacaciacatechin	227—229

Cyanomaclurin.

A. G. Perkin²⁾ hat die Untersuchung des Farbstoffs aus dem Sackholz (Jackwood) von *Actocarpus integrifolia* wieder aufgenommen (siehe Bd. I, S. 89). Es hatte sich schon gezeigt, daß Cyanomaclurin eine große Ähnlichkeit mit dem Catechin besitzt, und es war der Hauptzweck dieser neueren Bearbeitung, festzustellen, ob etwa die beiden Farbstoffe identisch sein könnten.

Cyanomaclurin ist nur in sehr geringer Menge im Sackholz vorhanden, seine Gewinnung ist eine höchst mühsame. Sie folgt ungefähr der früher beschriebenen Methode, doch wurden einige Verbesserungen eingeführt.

¹⁾ v. Kostanecki und Tambor, l. c. — ²⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 87, 715 (1906).

Das durch Extraktion mit Essigester erhaltene Rohprodukt wurde möglichst von anhängenden Schmierem befreit, mit etwas Essigester zerrieben und getrocknet. Je 15 g der so vorbereiteten Substanz wurden in 50 ccm warmes Wasser eingetragen und dann abgeseigt, dies wurde so oft wiederholt, bis das Filtrat fast farblos war. Auf solche Weise wurden jeweilen 6,25 g eines fast farblosen krystallinischen Pulvers erhalten, zur vollständigen Reinigung wurde aus eissem Wasser umkrystallisiert. Doch ist diese Methode mit großen Verlusten verbunden, da nach mehrtägigem Stehen nur sehr wenige Krystalle herauskamen. Aus der Mutterlauge kann der Rest nicht durch weiteres Eindampfen, sondern nur durch Extraktion mit Essigester unter gleichzeitigem Sättigen mit Kochsalz gewonnen werden. Das reine Cyanomac lurin besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zerfällt allmählich bei langsamem Erhitzen. Wie Catechin gibt auch Cyanomac lurin die Fichtenspanreaktion des Phloroglucins.

Azoberivat des Cyanomac lurins

Diese Verbindung wurde noch einmal dargestellt, sie wurde in einer Ausbeute von 170 Proz erhalten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen lassen sie beiden Formeln $C_{15}H_{10}O_8(C_6H_5N_2)_2$ und $C_{15}H_{12}O_8(C_6H_5N_2)_2$ zu. Dem analogen Azoberivate des Catechins ist es sehr ähnlich, doch ist es in Alkohol etwas leichter löslich. Beim Erhitzen schmilzt es bei 245 bis 247° (fintert bei 225°).

Das Acetylderivat der Azoverbindung entstand bei dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid. Beim Verbünnen mit Wasser wurden Krystalle erhalten, sie, unter Zusatz von Tierkohle, aus Benzol umkrystallisiert wurden. Der Körper ist wahrscheinlich ein Triacetylderivat, er bildet orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 209 bis 210°.

Acetylcyanomac lurin, $C_{15}H_9O_8(C_2H_5O)_3$ oder $C_{15}H_7O_8(C_2H_5O)_5$. Zu einer durch ein Kältegemisch abgekühlten Lösung von 2 g Cyanomac lurin in 30 g Pyridin wurden 8,5 g Acetylchlorid gefügt unter gutem Umschütteln. Dann wurde auf Eis gegossen. Das farblose Präzipitat wurde in einem eissen Gemische von Alkohol und Aceton aufgenommen. Gewöhnlich entstand hierbei beim Abkühlen eine schmierige Masse, doch wurden einmal nach wochenlangem Stehen Krystalle erhalten, mit deren Hilfe auch die anderen Produkte leicht zum Krystallisieren gebracht wurden. Mehrmals aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 138°.

Benzoylcyanomac lurin, $C_{17}H_9O_8(C_7H_5O)_3$ oder $C_{15}H_7O_8(C_7H_5O)_5$. Wurde durch 12 stündiges Stehen einer Lösung von 1 g Cyanomac lurin in 1,5 g Pyridin mit 11,5 g Benzoylchlorid erhalten. Aus Alkohol und dann zweimal aus Aceton-Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 173°. Er ist wenig in kaltem Alkohol löslich und gleicht sehr dem Pentabenzoylacaciacatechin.

Eine Analyse dieser beiden Derivate zeigt, daß dem Cyanomac lurin entweder die Formel $C_{15}H_{14}O_8$ oder $H_{16}H_{12}O_8$ zukommt. Am besten stimmen die Analysen auf $C_{15}H_{12}O_8$, dies dürfte also die richtige Formel des Farbstoffes sein.

Bei den Versuchen, einen Methyläther darzustellen, wurden nur farblose, klebrige Massen erhalten, diese gaben, in Eisessiglösung mit einigen Tropfen Salpetersäure behandelt, eine zuerst blaugrüne, bald rein blau werdende Färbung, genau so verhalten sich die Tetramethylcatechinäther

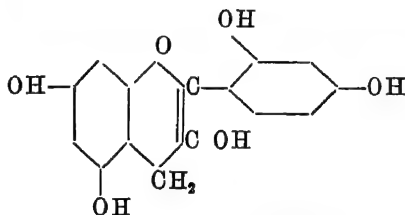
Bei der Einwirkung von Salzsäure oder wenig Schwefelsäure auf eine kochende Eisessiglösung von Cyanomac lurin entsteht ein rotbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien und in allen Lösungsmitteln. Das Molekulargewicht dieser Substanz ist jedenfalls sehr hoch, es ist interessant, daß aus Catechin ganz ähnliche Körper auf solche Weise entstehen, welche bei der Analyse dieselben Zahlen liefern. Auch dies weist auf den nahen Zusammenhang zwischen Cyanomac lurin und Catechin hin.

Alkalischmelze des Cyanomac lurins. Als Cyanomac lurin bei 200 bis 220° der Alkalischmelze unterworfen wurde, konnten Phloroglucin und β -Resorcyssäure isoliert werden. Daneben noch Resorcin, das jedenfalls aus obiger Säure sekundär entstand.

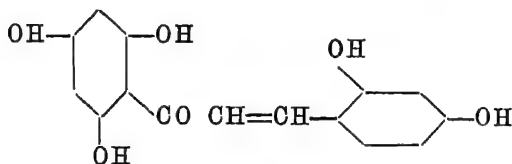
Konstitution des Cyanomac lurins.

Die sehr nahe Verwandtschaft von Cyanomac lurin und den Catechinen ist schon oben hervorgehoben worden. Man könnte annehmen, daß der Unterschied darin bestände, daß in dem ersteren ein Resorcinkern dort sich befindet, wo in den letzteren ein Brenzcatechinkern vorkommt. Da aber die Formel des Cyanomac lurins $C_{18}H_{12}O_6$ ist, so können die beiden Farbstoffe nicht isomer sein.

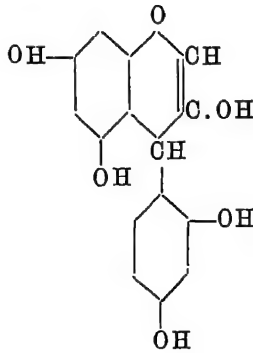
Im Catechu befinden sich nebeneinander Quercetin und Catechin, betrachtet man das letztere etwa als ein Reduktionsprodukt des ersteren, so könnte man diese Anschauungsweise auch auf Morin und Cyanomac lurin ausdehnen, die zusammen im Sackwood vorkommen. Cyanomac lurin wäre dann ein Reduktionsprodukt des ersteren. Man kommt so zu folgender Konstitutionsformel



oder aber man kann es als ein Oxychalkon auffassen



und eine andere Formel wäre



IX. Orseille.

D. Hesse¹⁾ machte neuerdings interessante Angaben über die Herkunft der Orseilfechten (Bd. I, S. 143). Für die Farbstoffgewinnung kommen jetzt vier Flechtensorten in Betracht, nämlich *Rocella Montagnei*, *Rocc. fuciformis*, *Rocc. peruensis* und *Rocc. tinctoria*.

Rocc. Montagnei, die von Saurer nur als eine kräftig entwickelte *Rocc. fuciformis* betrachtet wurde, ist zweifellos nach Derbischire und Zahlbruckner eine besondere Art.

Beide Flechten, die hauptsächlich auf Pflanzen (Bäumen, Sträuchern, Gestrüpp) vorkommen, enthalten als Chromogen Erythrin; in der auf Erdboden und Gestein wachsenden *R. tinctoria* findet sich dagegen Lecanorsäure (die esterartige Verbindung zweier Moleküle Orsellinsäure).

Die Angabe von Ronceray²⁾, die Flechte *Dendographa leucophaea* sei die kalifornische Orseilfechte, da sie reich an Erythrin sei, scheint nach Hesse auf einem Irrtum zu beruhen. Sie enthält nämlich gar kein Chromogen, sondern nur Spuren einer in Äther sehr schwer und einer in Äther leicht löslichen Säure.

Krempelhuber fand seinerzeit unter den peruanischen Farbstoffflechten eine, die er *Rocella peruensis* nannte. Die gleiche Flechte wurde später von Derbischire auf mexikanischen Felsen entdeckt und *R. cacticola* genannt, während schließlich wiederum dieselbe Flechte vor 30 Jahren in Unter-Kalifornien gefunden, von Saurer als *Rocc. fruticosa* beschrieben wurde. *Rocc. fruticosa*, *cacticola* und *peruensis* sind also Synonyma.

Die Angaben von Ronceray, wonach der Schmelzpunkt der Lecanorsäure bei 201°, der des Erythrins bei 164° liege, sind unrichtig. Ersteres schmilzt bei 166°, letzteres bei 148°.

¹⁾ D. Hesse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4693 (1904) — ²⁾ Ronceray, Thèse Pharmaceutico Journal [4] 19, 734. Bull. soc. chim. [3] 31, 1097. Chem. Centralbl. 1904 (2), S. 1504.

X. Farbstoffe der Indenreihe.

Cochenille.

Seit dem Erscheinen des ersten Bandes ist auch auf diesem Gebiete mit großer Ausdauer und experimenteller Geschicklichkeit gearbeitet worden. Wenn es heute wohl noch als etwas verfrüht gelten würde, ein definitives Formelbild des Cochenillefarbstoffes zu entwerfen, so hat man doch neue Einblicke in die Natur dieser interessanten Substanz gewonnen.

Carminsäure.

C. Liebermann hat in Gemeinschaft mit P. Höring und J. Wiedermann seine Untersuchungen der Carminsäure, des Farbstoffes der Cochenille, fortgesetzt¹⁾. Reine Carminsäure wurde nach der etwas verbesserten Methode von v. Miller und Rhode²⁾ gereinigt. Die Analyse einiger neuer Salze macht die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$, die früher schon von Liebermann³⁾ für die Carminsäure aufgestellt worden war, sehr wahrscheinlich. Liebermann⁴⁾ sowohl wie v. Miller und Rhode⁵⁾ stellten schon eine Cetylcarminsäure dar, ohne daß von ihr befriedigende Analysenzahlen erhalten worden wären. Wird Carminsäure auf 80 bis 110° mit Benzoylchlorid erhitzt, so entsteht die Hexabenzoylcarminsäure, $C_{22}H_{18}O_{18}$ (C_7H_5O)₆, langfarbendes Pulver (aus Benzol mit Ligroin gefällt), leicht löslich in Benzol und Alkohol. Unlöslich in kalter Soda wird sie von verdünnten Alkalien unlöslich (nach 48 Stunden) verseift. Die Unlöslichkeit in kalter Soda erklärt sich vielleicht dadurch, daß bei dem höheren Molekulargewicht der Benzoylverbindung (1118) die Carboxylgruppe zum Lösen nicht mehr ausreicht.

Dibromcarminsäurehydrobromid, $C_{22}H_{20}O_{13}Br_2 \cdot HBr$ Wenn Carminsäure in 50 prozentiger, stark gekühlter Essigsäure allmählich mit Brom versetzt wird, so entsteht ein neues Bromwasserstoff-Additionsprodukt, das zitronengelb, in kaltem Wasser unlöslich, leicht zerseßliche Nadeln bildet. Am Licht wird es rasch rot, beim Kochen mit Wasser wird Bromwasserstoff abgespalten, beim Erhitzen mit alkoholischer schwefliger Säure verliert es ebenfalls ein Bromatom in Form von Bromwasserstoff (Beweis für die Auffassung als Additionsprodukt). In Eisessiglösung eine halbe Stunde auf 110° (im Rohr) erhitzt, verliert es neben HBr auch CO₂ und geht über in Decarboxyldibromcarminsäure, $C_{24}H_{20}O_{11}Br_2$ (früher als Dibromcarminsäure bezeichnet). Sie bildet rote Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, in siedendem ziemlich schwer löslich. Die Entstehung dieser Verbindung beweist zum ersten Male mit Sicherheit die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Carminsäure.

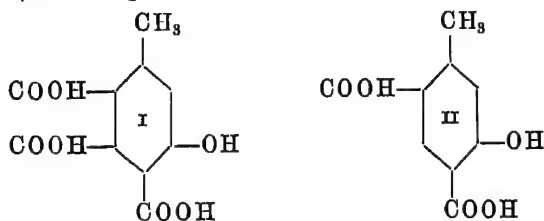
Von Will und Leymann⁶⁾ wurde bekanntlich zuerst die Einwirkung von Brom auf Carminsäure studiert, wobei die zwei wichtigen Spaltungsprodukte α - und β -Bromcarmin entdeckt wurden (Vd I, S. 182, 185) Liebermann, Höring

¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 149 (1900). — ²⁾ Ibid 30, 1760 (1897).

³⁾ Vgl. Vd. I, S. 192 — ⁴⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 30, 1738 (1897) — Ibid 30, 1761 (1897) — ⁵⁾ Ibid 18, 3180 (1885)

und Wiedermann zeigen nun, daß sich die Darstellungsmethode dieser Verbindungen wesentlich verbessern läßt. α -Bromcarmin entsteht vornehmlich wenn man in eine siedende Lösung von 5 g Carminsäure und 200 cc 25 prozentiger Essigsäure 12 bis 15 g Brom ziemlich rasch einfließen läßt, eine Ausscheidung von α -Bromcarmin beginnt. Nach einigen Stunden wird filtriert, das Filtrat nochmals mit 10 g Brom versetzt, worauf noch eine kleine Menge rohes α -Bromcarmin ausfällt. Zur Reinigung wird mit kaltem Alkohol von etwas Harz befreit, dann aus Alkohol oder besser aus Amylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an reinem α -Bromcarmin beträgt hi etwa 45 Proz. Um β -Bromcarmin zu gewinnen, werden 5 g Carminsäure, gelöst in 50 g 50 prozentiger Essigsäure, bei Zimmertemperatur allmählich mit 16 g Brom vermischt. Nach 15 stündigem Stehen im Eisschrank wird das überschüssige Brom durch Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt, von dem ausgeschiedenem α -Bromcarmin wird abfiltriert und in Eiswasser eingetragen. Das ausgefällte rohe β -Bromcarmin wird zur Reinigung mit 33 prozentig Kalilauge angerieben und kurz erwärmt, das nun entstandene braunrotes Kaliumsalz wird noch feucht durch verdünnte Salzsäure zerlegt und ausgewaschen. Man reinigt durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser; gelbe Nadeln. Ausbeute wenigstens 20 Proz. Salze des β -Bromcarmins mit aromatischen Basen erhält man, wenn man warme Lösungen der Bromverbindung Aceton, Alkohol oder Eisessig mit gleichen Lösungen der Basen zusammenbringt. Ein Natriumsalz des α -Bromcarmins entsteht, wenn dieses mit konzentrierter wässriger Sodaaflösung zusammengerieben wird, ein p-Toluidinsalz, wenn dem mit Alkohol angeriebenen α -Bromcarmin p-Toluidin gefügt wird, gelbe Nadeln.

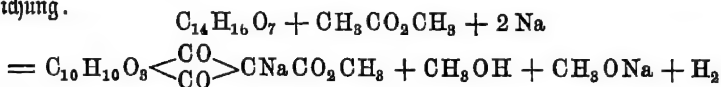
Im Jahre 1897 taten Liebermann und Voswinkel¹⁾ einen bedeutenden Schritt vorwärts in der Erkenntnis der Konstitution des Cochenillesfarbstoffs, der Carminsäure, durch die Entdeckung neuer Oxydationsprodukte, der Cochenillesäure und der Coccinsäure (Bd I, S. 189). Die Cochenillesäure besitzt die Konstitution I, die Coccinsäure als Spaltungsprodukt der ersten die Formel II.



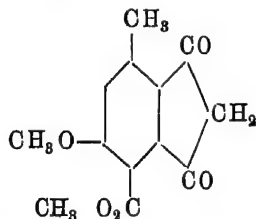
Wegen des wahrscheinlichen Zusammenhanges der Carminsäure mit der Ketohydrindengruppe²⁾ deuteten schon Liebermann und Voswinkel die Absicht an, von der Cochenillesäure ausgehend, vermittelst der Wiesner'schen Diketohydrindensynthese³⁾ Versuche zur Annäherung an den Cochenillesfarbstoff anzustellen. Auf Veranlassung von Liebermann

¹⁾ Ber d deutsch chem Ges 30, 1740 (1897). — ²⁾ Ibid 33, 2433 (1900). — ³⁾ Ann d Chem 246, 347 (1888).

hat nun J. Pandau¹⁾ zunächst den Tetramethylester der Cochennillesäure dargestellt. Aus dem vierbasischen Bleisalz, $C_{10}H_4O_7Pb_2$, war der vierbasische Ester (mit Jodmethyl) nicht darzustellen. Zu dessen Gewinnung wurde das dreibasische Silber Salz mit Jodmethyl fünf Stunden auf 100° erhitzt, und aus dem ätherischen Auszuge der dreibasische Ester durch Ausschütteln mit Soda entfernt. Der Ätherdampf hinterläßt den Tetramethylester, $C_{14}H_{10}O_7$, als krystallinisch erstarrendes Öl, er bildet, aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpt. 111 bis 113° ; er ist unlöslich in Alkalien. Der aus der Sodaulösung erhaltene saure Trimethylester, $C_{13}H_{14}O_7$, krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in Nadeln, die frisch bereitet und lufttrocken bei 58 bis 62° , nach dem Trocknen im Vakuum und Verwittern bei 80° erweichen und bei 85 bis 87° schmelzen. In beiden Estern muß, wie die fehlende Eisenchloridreaktion zeigt, das Phenolhydroxyl methyliert sein, der saure Ester besitzt demnach eine freie Carboxylgruppe. Der Trimethylester konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Silberoxyd (zur Entfernung des schädlich wirkenden Jodwasserstoffes) und Jodmethyl im Rohr (fünf Stunden bei 100°) in den Tetramethylester verwandelt werden. Beim Behandeln des Tetramethylesters mit wässrigen Alkalien werden nicht nur die Methylgruppen der Carboxyle, sondern auch das am Phenylhydroxyl haftende Methyl abgespalten, die Labilität des letzteren dürfte wohl durch eine Beeinflussung durch die Carboxylgruppe zu erklären sein. Der so gewonnene Cochennillesäure-Tetramethylester wurde nun von J. Pandau²⁾ mit Essigsäuremethylester bei Gegenwart von Natrium kondensiert. Nach der Gleichung.

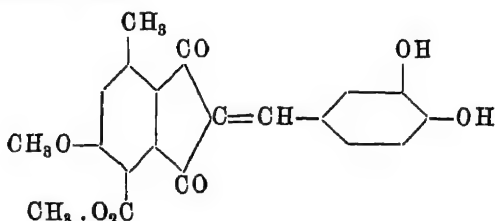


entsteht das Natriumsalz des Methylmethoxyhydriketoxydrindendicarbonsäureesters, das intensiv gelbe Nadelchen bildet; sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 125° entweicht. Wird das fein zerriebene Natriumsalz mit rauchender Salzsäure angetrieben und nach dem Stehen über Nacht mit Wasser behandelt, so erhält man den Ester, ein orangegelbes Pulver vom Schmelzpunkt 98 bis 100° , leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (Enolform?). Verseifende Mittel (verdünnte Schwefelsäure) spalten leicht Carboxyl ab unter Bildung des Methylmethoxyhydriketoxydrindencarbonsäuremethylesters



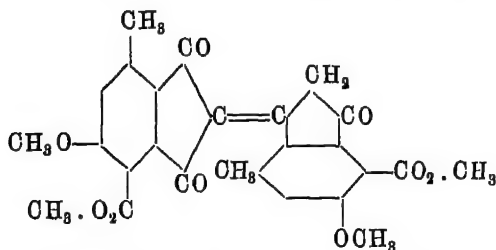
¹⁾ Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 33, 2442 (1900). — ²⁾ Ibid 33, 2446 (1900).

Farblose, glänzend schimmernde Blättchen (aus Methylalkohol), bei 160 bis 161° unter Zersetzung schmelzend. Verdünnte, kalte, kausische und kohlen-saure Alkalien lösen die Substanz mit gelber Farbe unter Bildung eines Alkali-salzes. Wird diese Verbindung mit Protocatechualdehyd $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde auf 150° erhitzt, so erfolgt unter Wasserabspaltung eine Kondensation, die zur Bildung des 3', 4'-Dioxybenzaldehyd-methylmethoxydiketoxyhydrindencarbon-säuremethylesters führt.



Er bildet, aus Essigsäure umkristallisiert, braungelbe, unbedeutlich kristalli-nische Flocken vom Schmelzp. 264 bis 266°. Der Körper löst sich in ver-dünnten Alkalien, Ammoniak und in Soda mit prächtig kirschroter Farbe, ferner färbt er Zinndebeize mit schön oranger Farbe, Eisenoxydbeize braun an, die Färbungen gleichen denen des von v. Rosaneck¹⁾ dargestellten 3', 4'-Dioxybenzalindandions. Die Entesterung der Verbindung ge-lang nicht.

Anhydrobis-methylmethoxydiketoxyhydrindencarbonsäuredime-thylester,



Man erhält diese Verbindung, die dem Anhydrobisdiketoxyhydrinden (Binidon) analog ist, wenn man das oben beschriebene gelbe Natriumsalz mit rauchender Salzsäure drei Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt, das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert, es bildet dann hellgelbe Blättchen vom Schmelzp. 243 bis 244°. In verdünnten kausischen und kohlen-sauren Alkalien, sowie in Ammoniak löst sich der Körper mit prächtiger, violetter, cochenilleähnlicher Farbe auf, in konzentrierter Schwefelsäure mit strohgelber. Beizen färbt er nicht an, auch zeigt er nicht die blaue Reaktion des Anhydro-bisdiketoxyhydrindens. Es gelang nicht, durch verseifende Mittel (HCl, JH) die vereesterten Carboxyle und Hydroxyle gleichzeitig freizulegen, mit Alkalien

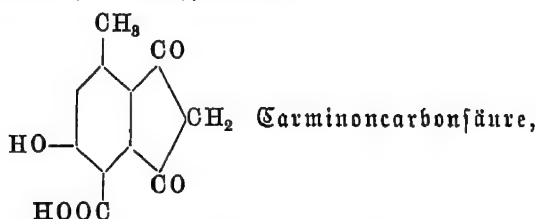
¹⁾ v. Rosaneck, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 30, 1184 (1897).

wurden nur die Methylgruppen der Carboxyle abgespalten. Wurde 1 g der Anhydridverbindung mit einer Auflösung von 0,5 g Kalium in 25 ccm Methylalkohol fünf Stunden im Rohre bei 100° erhitzt, so entstand ein Monomethylester.

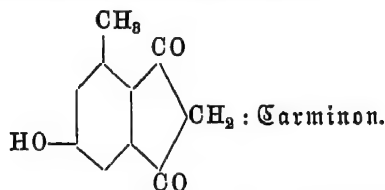
Carminonverbindungen. Eine Arbeit von E. Liebermann und S. Landau¹⁾ bildet die Fortsetzung der früheren Untersuchungen über die Cochenillesäure²⁾ und insbesondere deren Diketohydrinderivate. In allen Reaktionen verhalten sich diese Verbindungen ganz ähnlich wie die entsprechenden, aus dem einfachen Phthal säureester gewonnenen, es gilt dies vornehmlich von den zahlreichen Farberscheinungen, welche diese Körper zeigen. Leider konnte auch bei diesen neuen Substanzen eine Annäherung in ihren Farbenreaktionen an die der Carminsäurederivate noch nicht festgestellt werden. Dies rührt vielleicht daher, daß bei diesen Verbindungen sowohl das Phenolhydroxyl als auch die Carboxylgruppe alkyliert ist, im Gegensatz zur Carminsäure, welche diese Gruppen frei enthält. Die vollständige Entalkylierung der künstlichen Verbindungen wollte bisher nicht gelingen. Möglicherweise liegt der Unterschied auch darin, daß in der natürlichen Carminsäure der Hydrindering anders an den Benzolkern gegliedert ist, als bei den Cochenillesäurediketohydrinderivaten.

Um die Nomenklatur dieser komplizierten Verbindungen zu vereinfachen, werden folgende Bezeichnungen eingeführt

Für Cochenillesäurediketohydrinden

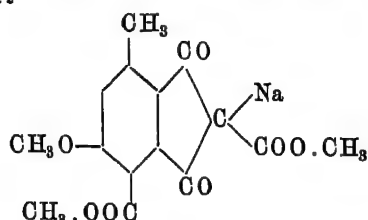


für die um die Carboxylgruppe ärmere Verbindung

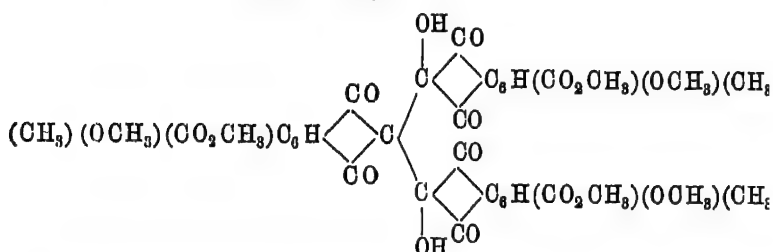


Der Cochenillesäuretetramethylester, das Ausgangsmaterial, welches zur Darstellung aller dieser Körper dient, läßt sich mit einer Ausbeute von 80 Proz. erhalten durch 25 stündiges Erhitzen eines trockenen Gemenges von 1 Mol. Cochenillesäure und 3 bis 4 Mol. Silberoxyd mit überschüssigem Jodmethyl auf 100°.

¹⁾ Ber d. deutsch. chem. Ges. 34, 2153 (1901) — ²⁾ Vgl. Bd I, S. 193. Ber d. deutsch. chem. Ges. 33, 149, 2438 (1900)

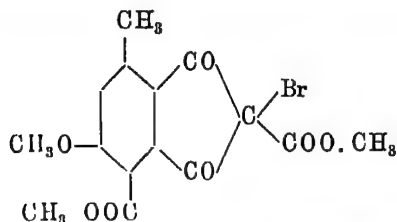
Einwirkung der Halogene auf Natriumcarminonbicarbon-
säuretrimethylester

Jod verwandelt diesen Körper in einen Dioxytriscarminoncarbon-
säuredimethylester (Formel unklar).



Weißes Pulver mit unscharfem Schmelzpunkt bei 175°. Außer in Wasser und Vigroin in allen Lösungsmitteln leicht löslich. In kaltem Alkali, ähnlich dem Trisbiketohydrinden¹⁾, mit gelber Farbe löslich. Wird die heiße Lösung mit Luft geschüttelt, so nimmt sie eine cochenerote Farbe an. Aus dieser roten Flüssigkeit fällen Säuren nicht die unveränderte Substanz, sondern einen roten Niederschlag aus, der sich in Wasser mit roter Farbe auflöst und Wolle rosa färbt. Von Weizen wird nur Chrombeize mit schwach rosaroter Farbe angefärbt. Ob die oben angegebene Formel für das Einwirkungsprodukt von Jod richtig ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben, vielleicht sind die drei Moleküle etherartig durch Sauerstoffatome verknüpft.

Chlor und Brom wirken auf den Natriumcarminoncarbon-
säuretrimethylester so ein, daß das Metallatom durch Chlor bzw. Brom ersetzt wird. Die Bromverbindung.



bildet Nadeln vom Schmelzp. 168 bis 170°. In Alkohol und Äther leicht löslich, in Wasser unlöslich. Beim Kochen mit Wasser wird das Brom a-

¹⁾ V. Platow, Ber d. deutsch. chem. Ges. 34, 2145 (1901).

gespalten, überhaupt ist der Körper sehr empfindlich gegen Wasser, so daß bei seiner Bereitung in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet werden muß. Behandelt man mit Jodnatrium in methylalkoholischer Lösung, so wird nahezu quantitativ Jod abgeschieden und das Bromatom durch Natrium ersetzt. Diese eigentümliche Reaktion, sowie die Unbeständigkeit des Bromkörpers gegen Wasser, zeigen deutlich, daß das Halogen nicht im Benzolkern, sondern im Indenrest haftet.

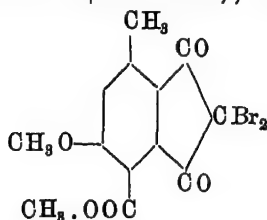
Erhitzt man den Bromcarminondicarbonsäureester mit wässrigem Methylalkohol auf 100°, so entsteht ein bromfreies weißes Pulver vom Siedepunkt 275 bis 276°, dessen Analysen auf einen Dxytriscarminoncarbonsäuredimethylester stimmen. (Konstitutionsformel unsicher!)

In kaltem Alkali löst sich die Verbindung mit bromgelber Farbe. Kocht man aber mit starker Kalilauge, so entsteht eine cochenerrote Lösung, aus welcher Säure einen roten, bald ablassenden Niederschlag ausfällt, er stellt die dem Ätherester entsprechende freie Äthericarbonsäure vor.

Frisch gefällt ist sie in kaltem Wasser leicht mit schön roter Farbe löslich. Wollte wird schwach rot, von den Beizen nur Chrombeize sehr schwach rosa gefärbt. Ähnlich wie das Dxytrisbiketohydrinden¹⁾ scheint auch dieser Körper in zwei tautomeren Modifikationen existieren zu können, einer gelben und der erwähnten roten.

In der Hoffnung, zu Substanzen zu gelangen, welche dem α -Bromcarmin (nach der neuen Nomenklatur Tetrabromcarminon) nahestehen, wurde der Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester einer weiteren Bromierung unterworfen.

Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester.

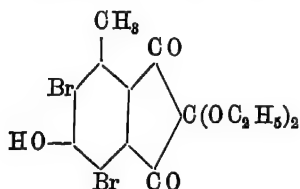


Aus Bromcarminoncarbonsäuredimethylester mit überschüssigem Brom in 50 proz. Essigsäure bei Siedetemperatur farblose Nadeln, Schmelzp. 141 bis 143°. Kocht man den Körper mit Jodnatriumlösung, so wird Jod abgeschieden und ein bromfreies Produkt gebildet, welches ähnlich ist dem aus Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester durch Kochen mit wässrigem Methylalkohol gewonnenen und sich namentlich auch in heißem Alkali mit roter Farbe löst. Sicher beweist das Auftreten einer bromfreien Verbindung in dieser Reaktion, daß im Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester die beiden Bromatome nicht im Benzolkern haften; offenbar wird das in letzterem enthaltene Wasserstoffatom durch die Nachbarschaft der Methoxylgruppe gegen die Bromsubstitution geschützt.

¹⁾ C. Viebermann und B. Landau, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 34, 2149 (1901).

Besonders bemerkenswert ist die Analogie im Verhalten des Dibromcarminoncarbonsäuredimethylesters und des α -Bromcarmins. In letzterem sind auch zwei von den vier Bromatomen in der charakteristischen Stellung $>CBr_2$ enthalten. — Das α -Bromcarmin — das β -Bromcarmin übrigens auch — reagiert mit Jodkaliumlösung unter Jodausscheidung. Die auffallendste Analogie zeigt sich jedoch in folgendem.

Bereits v. Miller und Rhode¹⁾ beobachteten, daß α -Bromcarmin beim Aufkochen mit Soda eine prachtvoll cochenerrote Lösung gibt; neben dem Farbstoff entstehen Bromoform und Dibromorythomophthalsäure. Diese Beobachtung wird von Liebermann und Fränkel²⁾ bestätigt, zugleich untersuchen diese Forscher den gebildeten roten Farbstoff näher. Er zeigt, wie die oben beschriebene Drytriscarminonmethylestercarbonsäure und das von Liebermann und Landau dargestellte Drytrisbiketohydrinden, die Eigenschaft, in zwei tautomeren Formen auftreten zu können. Die rote, in Wasser unlösliche Verbindung wird nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Fällen mit Pigroin fast farblos. In diesem Zustande ist der Körper in Aceton oder absolutem Alkohol mit gelber Farbe löslich, wird aber von Soda oder Alkali mit der ursprünglichen cochenerroten Farbe aufgenommen. Wolle wird von dieser roten Substanz braunrot angefärbt, Chrombeize schwach rosarot. Weder in der gefärbten, noch in der farblosen Mobifilaktion konnte sie bisher kristallisiert erhalten werden. Die ausgeführten Analysen erlauben noch keine Schlüsse in bezug auf ihre Struktur. Daß die beiden im Indenkern des α -Bromcarmins sitzenden Bromatome sehr leicht beweglich sind, zeigt weiter der Umstand, daß sie beim Erhitzen des Bromcarmins mit Alkohol und Silberoxyd gegen Alkoxygruppen austauschbar sind. Die entstehende Verbindung



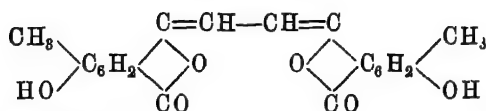
bildet gelbe, bei 182 bis 184° schmelzende Nadeln.

Aus dieser Arbeit geht hervor, daß eine Anzahl charakteristischer Reaktionen die drei Methylpergruppen der Trisbiketohydrindene, der Carminone und der Bromcarmine umfaßt.

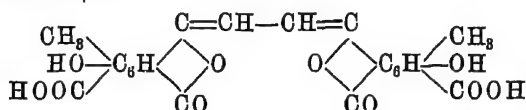
Bei den Kondensationsversuchen von Cochenillesäure mit Bernsteinsäureanhydrid erhielten Liebermann und Boswinkel³⁾ je nach der Temperatur, bei welcher sie arbeiteten, zwei verschiedene Produkte, entweder Dimethylbioxyäthindiphtalid

¹⁾ Miller u. Rhode, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 2651 u. 2663 (1893)

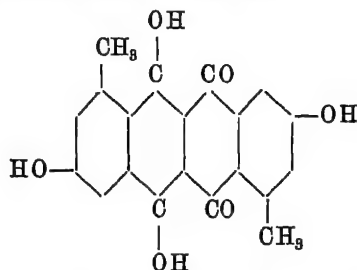
— ²⁾ Angaben aus einer noch unveröffentlichten Arbeit — ³⁾ Liebermann und Boswinkel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3344 (1904)



oder dessen Dicarbonsäure.

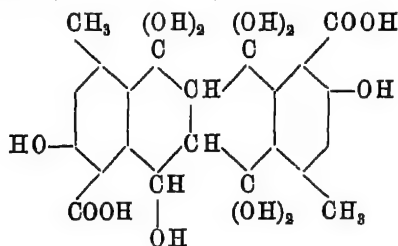


Beide Verbindungen lagern sich bei der Behandlung mit Natriummethylat in Dimethyltetraoxynaphthacendiquinon um



Diese Verbindung steht vielleicht in naher Beziehung zu einer Substanz, welche von Hans Liebermann¹⁾ beschrieben wurde und einer Carminsäure weniger 3 Mol. Wasser entspricht.

Liebermann und Voswinkel glauben daher, für die Carminsäure folgende Formel als wahrscheinlich annehmen zu dürfen



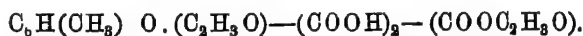
Acetylcochenillesäure²⁾ wird als Anhydrid erhalten beim Behandeln von Cochenillesäure mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Das erhaltene Acetylcochenillesäureanhydrid schmilzt bei 152 bis 153°.

Der Monomethyläther entsteht aus dem Silbersalz beim Behandeln mit Jodmethyl. Schmelzp. 136 bis 138°.

Die Dimethyläthersäure wird gewonnen beim Kochen des Monomethyläthers mit Methylalkohol. Schmelzp. 149°.

¹⁾ Dissertation, Berlin 1899, S. 82 — ²⁾ Liebermann und Lindenbaum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2910 (1902).

Durch Behandeln von Cochenillesäure mit Acetylchlorid allein erhält man jedoch Acetylcochenillesäureessigsäureanhydrid,



Schmelzp. 230°.

Unter Verlust von Essigsäure und unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser geht obige Verbindung beim Stehenlassen an der Luft in Acetylcochenillesäure über.

Die Acetylcochenillesäure verliert bei 70° getrocknet leicht Wasser und geht in das Anhydrid über, welches an feuchter Luft bald in die freie Säure zurück verwandelt wird.

Bei Umkrystallisieren aus Eisessig verliert die Acetylcochenillesäure Essigsäure und geht in Cochenillesäureanhydrid über.

Acetylcochenillesäure gibt leicht Doppelverbindungen mit den angewendeten Lösungsmitteln, so krystallisiert Acetylcochenillesäure mit $\frac{1}{4}$ Mol Benzol. Der Trimethyläther entsteht aus dem Silber Salz der Acetylcochenillesäure mit Jodmethyl. Schmelzp. 106 bis 108°.

XI. Farbstoffe der Anthracenreihe.

Die Methylläther einiger Oxyanthrachinone.

A. G. Perkin und Hummel¹⁾ haben seinerzeit aus der Chaywurzel (von Oldenlandia umbellata aus der Familie der Rubiaceen, die Pflanze gehört also zu derselben Familie, in welcher wir die Färberröte, den Krapp finden) einige Anthracenderivate isoliert, neben Alizarin und seinem Glykoside, der Ruberythrin säure, hauptsächlich einige Dimethylläther des Anthragallols (Bd. I, S. 225).

Vor einiger Zeit hat Böck²⁾ die Methylierung des Anthragallols studiert. Die von ihm erhaltenen Dimethylläther stimmten in ihren Eigenschaften nicht in allen Punkten mit den von Perkin und Hummel gewonnenen Ergebnissen überein, Böck vermutete deswegen, es möchten die von diesen Autoren erhaltenen Körper vielleicht hydratisierte Verbindungen gewesen sein, auch schien ihm eine genaue Trennung der in der Chaywurzel vorhandenen Anthracenderivate sehr schwierig zu sein. A. G. Perkin³⁾ wiederholte deswegen die Untersuchung der Bestandteile dieser Farbpflanze.

Der früher als Anthragalloldimethylläther A bezeichnete Körper (Bd. I, S. 227) hatte wiederum den Schmelzp. 209°, mit Dimethylsulfid bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge behandelt, lieferte er einen Trimethyläther, $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_5(\text{CH}_3)_3$, der, aus Alkohol und Essigsäure krystallisiert, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 168° bildet. Dieser Schmelzpunkt stimmt überein mit dem eines Trimethyläthers, den Böck durch direkte Methylierung des Anthragallols erhalten hatte. Der Äther gibt ein krystallisierendes Ammonium

¹⁾ A. G. Perkin und Hummel, Journ. chem. soc. 64, 1160 (1893), 618 (1895). — ²⁾ Böck, Wiener Monatshefte 23, 1008 (1902). — ³⁾ A. G. Perkin, Proceedings chem. soc., Vol. 23, 288 (1907).

als, mit Kaliumacetat ein Kaliumsalz, $C_{16}H_{11}O_6K$, das glitzernde violette Blättchen bildet. An der Luft wird es rasch zerlegt, eine Eigenschaft, welche die Kaliumsalze anderer Anthragallolderivate nicht zeigen.

Der Anthragalloldimethyläther B gleicht dem Körper A sehr, nur ist sein Ammoniumsalz in Alkohol leicht löslich (das von A nicht). Der Schmelzpunkt liegt etwas höher, als früher angegeben, nämlich bei 230 bis 232°, in Acetylderivat schmilzt bei 176 bis 178°. Mit Dimethylsulfat liefert er den gleichen Trimethyläther wie der Körper A. Mit Kaliumacetat bildet sich ein schwer lösliches Salz.

Alizarin-o-methyläther. Diese interessante Substanz (Bd. I, S. 227, Nr. 5) konnte bisher synthetisch nicht dargestellt werden. Bei derartigen Versuchen bildet sich stets die m-Verbindung. Der Körper wird äußerst leicht, schon durch kochendes Bariumwasser, hydrolytisch gespalten. Er schmilzt bei 178 bis 179°, mit einer heißen Lösung von alkoholischem Kaliumacetat entsteht leicht ein schwer lösliches Kaliumsalz, $C_{16}H_9O_4K$. Acetylierung führt zu Acetylderivaten, $C_{13}H_5O_4 \cdot C_2H_5O$, vom Schmelzpunkt 212°.

Bei der Behandlung mit Dimethylsulfat entsteht daraus der Alizarin-imethyläther vom Schmelzpunkt 210 bis 212°. Bläugelbe, glänzende Nadeln. Er ist schon von Graebe¹⁾ dargestellt worden, die beiden Körper haben die gleichen Eigenschaften und sind identisch.

Hydrazarinmonomethyläther. Auch diese Verbindung ist seinerzeit aus der Haywurzel erhalten worden (Bd. I, S. 228), die damals gefundenen Eigenschaften konnten bestätigt werden. Dimethylsulfat führt in einen Dimethyläther über, $C_{14}H_6O_2(O \cdot CH_3)_2$, der, aus Alkohol und Essigsäure kristallisiert, bläugelbe, glänzende Nadeln bildet, die den Schmelzpunkt 235 bis 236° zeigen. Der gleiche Körper konnte direkt aus Hydrazarin gewonnen werden.

Über die Identität des m-Anthrachinons aus der Haywurzel mit dem synthetischen Produkte kann kein Zweifel sein. Mit Dimethylsulfat methyliert entsteht daraus ein Monomethyläther, $C_{14}H_7O_2(O \cdot CH_3)$. Er bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 193°.

Der sogenannte Anthragalloldimethyläther C, der in nur sehr kleiner Menge früher aus der Haywurzel gewonnen worden war, konnte diesmal nicht mehr erhalten werden.

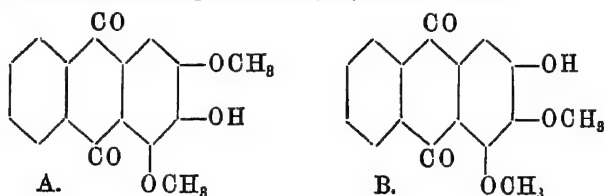
Was nun die Konstitution der Anthragalloldimethyläther betrifft, so konnte aus ihrer Feststellung der Umstand benutzt werden, daß der Alizarin-o-monomethyläther sich sehr leicht durch kochende Alkalien hydrolytisch spalten läßt (s. oben). Wenn demnach in den beiden Anthragalloldimethyläthern eine nicht durch Alkalien entfernbare CH_3 -Gruppe vorhanden ist, so kann dies einen Fingerzeig für die Beurteilung der Konstitution abgeben, denn wenn beim Behandeln mit Alkalien eine CH_3 -Gruppe abgespalten wird, so ist es offenbar eine gewesen, welche in der o-Stellung zu einer Carbonylgruppe sich befand.

Als der Anthragalloldimethyläther A fünf Stunden lang im geschlossenen Rohr mit 10 proz. Kalilösung erhitzt worden war, wurde das Gemisch eines

¹⁾ Graebe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 162 (1905), Graebe u. Rhode, Ann. d. Chem. 349, 207 (1906).

Mono- und Dimethyläther erhalten. Der Monomethyläther mußte aber nach allen seinen Eigenschaften Methoxyalizarin sein ($\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OCH}_3 = 1.2.3$).

Der Anthragalloldimethyläther B wurde erst durch fünfständiges Erhitzen mit Kalilauge auf 180° verändert, auch hierbei entstand ein Gemisch von Mono- und Dimethyläther, der erstere hatte alle Eigenschaften des Methoxyalizarins ($\text{OH} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{OH} = 1.2.3$). Es geht daraus hervor, daß den beiden Anthragalloldimethyläthern die Formeln



zukommen.

Ganz ebenso wird auch in diesen Methyläthern eine zum Carbonyl orthständige Methoxylgruppe leicht schon durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° abgespalten. Aus dem Anthragalloldimethyläther A entsteht dabei in reiner Form derselbe Monomethyläther wie mit Kalilauge (orangerote Nadel Schmelzp. 231 bis 232°). Der Körper ist zweifellos ein Methoxyalizarin. Der Äther B wird von Schwefelsäure schwieriger angegriffen, erst nach sieben stündigem Erwärmen wurde eine Substanz erhalten, die sich in Ätlier in grüner Farbe löste und nach allen Eigenschaften zweifellos Acetyl-anthragallol war. Diese Ergebnisse beweisen, daß in dieser Verbindung kein Methoxylgruppe in der Stellung 3 ($\text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OCH}_3 = 1.2.3$) vorhanden ist. Denn Perkin hat nachgewiesen, daß der Anthragalloldimethyläther in dem Methoxyl in der Stellung 3 gegen Schwefelsäure bei 100° vollkommen beständig ist.

Chrysophansäure (Chrysophanol).

Chrysophansäure, der wichtigste Farbstoff der Rhabarberrhizome ist schon 1819 von Schrader in der Flechte *Parmelia parietina* aufgefunden, aber erst von Rochleder und Feld¹⁾ rein dargestellt worden. Von diesen Forschern erhielt sie auch ihren Namen, von $\delta \chi\rho\upsilon\sigma\acute{o}\varsigma$, das Gold, und $\varphi\alpha\lambda\omega$, ich scheine. Die Untersuchungen über die Bestandteile der Rhabarberrhizome setzten ebenfalls schon früh ein²⁾, doch gelang es erst Brandes³⁾ un-

¹⁾ Rochleder und Feld, Ann. d. Chem. u. Pharm. 48, 12 (1843). —

²⁾ Frühere Untersuchungen Trommsdorf, Journ. d. Pharm. 3, 1 Schrader, Berliner Jahrb. 1807, S. 123 Pfaff, Syst. d. Mat. med. 3, 23, 6, 306 Henry, Trommsdorf, Journ. d. Pharm. 24, 2, 88. Hornemann, Berlin. Jahrb. 1822, S. 262 Meißner, Trommsdorf, Journ. d. Pharm. 6, 291 Künze, Materialien zur Phytologie 2, 217. Peretti, Journ. d. Pharm. 14, 536 Adolph, Schweiger's Journ. 32, 490. Rani, Biblioth. univers. 33, 23; Carpenter, Cassner's Arch. 8, 294 Baudin, Ann. de Chim. 34, 19; Wucherer und Herberger, Repert. 1831, S. 337 Jonas, Arch. d. Pharm. 9 (II) 215 Henry, Pharm. Centralbl. 1836, S. 631. — ³⁾ Brandes, Ann. d. Chem. u. Pharm. 9, 85 (1834).

Geiger¹⁾, den Farbstoff des Rhabarbers in kristallisierter Form herauszukommen. Sie nannten den Körper „Rhabarbergelb“ und beschrieben ihn als „kleine, körnige und warzenförmig zusammengehäufte Kristalle“. Sie haben übrigens die Eigenschaften des Farbstoffs genau beschrieben. Geiger hielt das Rhabarbergelb für den wirksamen (abführenden) Bestandteil des Rhabarbers. Diese Arbeiten von Brandes und Geiger hat Duff²⁾ fortgesetzt und bestätigt, d. h. er nannte den von ihm isolierten Körper „Rhein“ und glaubte, Rhabarbergelb sei ein Umwandlungs- (Oxydations-) Produkt des kriteren Schloßberger und Döpping³⁾ haben das Verdienst, die Identität es von ihnen ebenfalls in kristallisierter Form erhaltenen Farbstoffes mit der Chrysophanensäure von Rochleder und Feld nachgewiesen zu haben.

v. Lhann⁴⁾ und Grothe⁵⁾ fanden die Verbindung in verschiedenen Rheum- und Rumezarten auf, von einer ganzen Zahl von Bearbeitern dieses Gebietes ist sie unter den Namen „Rhabarberbitter“, „Rheumniu“, „Lapathin“, „Rhumicin“ (als uneine Substanz) beschrieben worden. Einige dieser Bezeichnungen sind in der Folge für andere Rhabarberbestandteile angewandt worden⁶⁾.

Hesse⁷⁾ benutzte für seine Untersuchungen neuerdings die Wurzeln des chinesischen Rhabarbers (von *Rheum officinale* Baill). Diese Pflanze kommt aus dem südöstlichen Teile von Tibet und aus dem Westen und Nordwesten von China, wo sie teils wild wächst, teils angebaut wird⁸⁾. Weil der Versand dieser Droge früher seinen Weg durch Rußland nahm, wurde dieser Rhabarber auch der „russische“ oder der „moskowitzische“ genannt. Es muß dahingestellt bleiben, ob die Bezeichnung Rhabarber davon abzuleiten ist, daß diese Wurzel (= *rac*) in dem am Indus gelegenen Exportplatz Barbarike im Verkauf und Versand gekommen ist, oder ob sie im Gegensatz zu der am Indus gesammelten Droge „Rha-barbarum“ genannt wurde.

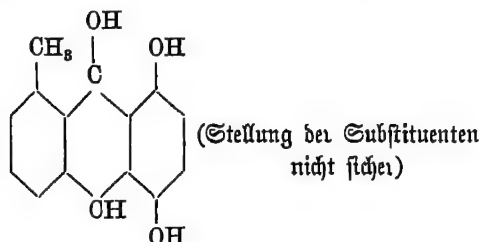
Vogel⁹⁾ hat Chrysophanensäure in den Sennesblättern und in der Rinde von *Cassia Bijuga* (*Fedegosa do mato virgem*) nachgewiesen, nach Limousin¹⁰⁾, Weng¹¹⁾ und Le Prince¹²⁾ soll sie auch in der Rinde von *Rhamnus frangula* und *Rhamnus Parshiana* in Form eines Glykosides vorhanden sein, Angaben, die jedoch von Zowett¹³⁾ bestritten werden.

Eine der wichtigsten Entdeckungen auf diesem Gebiete machten Lieber-

¹⁾ Geiger, Ann. d. Chem. u. Pharm. 9, 91 (1834). — ²⁾ Duff, Arch. d. Pharm. (II), 26 — ³⁾ Schloßberger und Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. 50, 196 (1844). — ⁴⁾ v. Lhann, ibid. 107, 324 — ⁵⁾ Grothe, Chem. Centr. 1862, 107 — ⁶⁾ Vgl. Tschirch und Cristofolletti, Arch. d. Pharm. 243, 443 (1906). — ⁷⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 309, 32 (1899). — ⁸⁾ Über die Stammpflanzen des chinesischen Rhabarbers. A. Tschirch, Arch. d. Pharm. 245, 680 (1907). Studien über den Rhabarber und seine Stammpflanzen. A. Tschirch, Verh. d. Osterr. pharm. Ges., Wien 1904. — ⁹⁾ Vogel, Arch. d. Pharm. 1868 — ¹⁰⁾ Limousin, Journ. de Pharm. et de Chim. 1885, p. 80. — ¹¹⁾ Weng, Pharm. Centr. 1898, 776, Apoth. Ztg. 15, 537 (1900), 17, 372 (1902). — ¹²⁾ Le Prince, Compt. rend. 129, 60 (1899). — ¹³⁾ Zowett, Chemical examination of Cascara bark. Papers of the Wellcome chemical research laboratories 1904, Nr. 47.

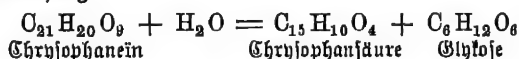
mann und Seidler¹⁾, sie fanden, daß Chrysarobin durch Oxidation in alkalischer Lösung an der Luft in Chrysophansäure übergeht.

Chrysarobin ist zuerst von Attfield²⁾ aus Soapulver mit Chloroform extrahiert worden, doch hielt er es für Chrysophansäure. In reiner Form wurde es aber erst von Liebermann und Seidler aus dem Soapulver dargestellt. Diese Forscher bewiesen aufs genaueste, daß Chrysophansäure nicht identisch mit Chrysarobin ist. Das sog Soapulver stammt von einer in Brasilien heimischen Baumart Arariba oder Araroba und wurde von Bahia nach dem portugiesischen Goa gebracht. Chrysarobin ist sehr wahrscheinlich als Anthranol der Chrysophansäure (über die Konstitutionsformel der Chrysophansäure siehe Bd II, S. 116) zu bezeichnen und hat demnach die Formel



Färbende Eigenschaften besitzt das Chrysarobin nicht.

Ein Glykosid der Chrysophansäure, das Chrysothanein, $C_{21}H_{20}O_9$, hat Gilson³⁾ aus dem chinesischen Rhabarber isoliert. Es kristallisiert aus 92proz. Alkohol in gelben, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche unbedeutlich zwischen 242 bis 249° schmelzen. Es ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol, wenig löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin. In Ammoniak ist es unlöslich, färbt aber die Flüssigkeit rot, in Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es nach der Gleichung



zerlegt.

Was die älteren Darstellungsmethoden der Chrysophansäure aus Rhabarber betrifft, vgl. Rochleder⁴⁾, Warren de la Rue, F. Müller⁵⁾. Hesse⁶⁾ extrahiert Rhabarberwurzel erschöpfend mit Äther und schüttelt das Extrakt mit Sodalösung aus, in die alkalische Lösung gehen Harze, Emobin, Rhein und Rhabarberon, aus der ätherischen Lösung kristallisiert die Chrysophansäure in mehr oder weniger reiner Form aus. Sie wird durch häufiges Umkristallisieren aus Alkohol, Eisessig, Benzolpetroläthermischung rein erhalten, ist aber dann, wie Hesse zuerst gezeigt hat, noch nicht frei von Methylol

¹⁾ Liebermann und Seidler, Ann. d. Chem. 212, 36. — ²⁾ Attfield, Pharm. Journ. 5, 721 (1875). — ³⁾ Gilson, Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Therapie, Vol. XIV, p. 487 (1903). — ⁴⁾ Rochleder, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 373. — ⁵⁾ Warren de la Rue und Müller, Jahresber. 1857, S. 516. — ⁶⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 309, 32 (1899).

Tschirch und Cristofolletti¹⁾ ziehen die zerkleinerte Rhabarberwurzel (von *Rheum Rhaponticum*) zuerst mit 70 Proz., dann mit 95 Proz. Alkohol aus.

Die bei der Extraktion mit 70 Proz. Alkohol erhaltenen, zu einem dünnflüssigen Extrakte eingedampften Percolate zeigten die Eigenschaft, sich beim Durchschütteln mit Äther stark zu trüben und nach einiger Zeit einen stark gefärbten Niederschlag abzusetzen. Nach der sechsten Ausschüttelung traten keine Abscheidungen mehr ein. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, er war durch und durch kristallinisch.

Die abgeschiedenen Kristalle bestehen aus dem Glykoside Rhaponticin, das sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glukose und Rhapontigenin spalten läßt.

Die beim Ausschütteln erhaltene ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Äther befreit und der Rückstand mit 10 Proz. Sodaaflösung in der Kälte behandelt. Hierbei bleibt die Chrysophan Säure ungelöst, während die anderen Dymethylanthrachinone in Lösung gehen. Der Rückstand ist jedoch unrein. Er wurde in 10 Proz. Kalilauge gelöst, in die Lösung wurde Kohlensäure eingeleitet. Die hierbei sich abscheidende Chrysophan Säure wurde dann von neuem in Kalilauge gelöst und von neuem abgeschieden u. s. f. Schließlich war die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Chrysophan Säure wurde darauf aus Benzol umkristallisiert.

Sie bildet gelbbraune Blättchen und schmilzt (nach dem Trocknen bei 120°) bei 181 bis 182°. Sie löst sich nicht in Wasser und kalten Lösungen von Alkalicarbonaten, wohl aber in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. Diese Lösungen färben tierische Faser intensiv gelb. In den Alkalihydraten löst sie sich kirschrot, Säuren fällen sie aus diesen Lösungen in gelben Flocken, Kaltwasser fällt kirschrote Flocken, ebenso Barytwasser beim Kochen. Ammoniak löst Chrysophan Säure zunächst nicht, bei längerer Berührung geht sie jedoch mit kirschroter Farbe in Lösung, die nach 24 Stunden violettrot wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot.

Von verdünnter Salpetersäure wird Chrysophan Säure nicht angegriffen, beim Erwärmen mit konzentrierter Säure entsteht, wie Liebermann und Giesel²⁾ fanden, die Tetranitrochrysophan Säure, $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$, gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln, die sich beim Schmelzen zersetzen. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure. Im Gegensatz zur Chrysophan Säure ist sie eine starke Säure, sie bildet Salze, die indessen schlecht kristallisieren.

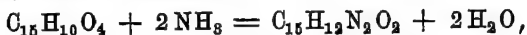
Erhitzt man Chrysophan Säure mit starkem Ammoniak auf 200°, so entsteht eine Aminochrysophan Säure, $C_{14}H_5(OH).O_2.NH_2$ (Liebermann²⁾).

Die gleiche Verbindung ist von Heff³⁾ erhalten worden, als er Chrysophan Säure unter häufigem Umschütteln längere Zeit mit Ammoniak stehen ließ.

¹⁾ Tschirch und Cristofolletti, Arch. d. Pharm. 243 (1905) — ²⁾ Liebermann und Giesel, Ann. d. Chem. 183, 175 — ³⁾ Heff, l. c.

Die vom Ungelöststen filtrierte Flüssigkeit wurde angesäuert, der Niederschlag Reinigung in das leicht lösliche Baryum- oder Strontiumsalz verwandelt, Salze wurden durch Mineralsäure zerlegt. Die Aminosäure stellt ein frisch Pulver dar, sie löst sich in Alkalien mit prächtiger purpurvioletter Farbe. Äther ist sie unlöslich, ziemlich leicht löslich aber in Alkohol und in Eis.

Eine Diaminosäure, $C_{15}H_{12}N_2O_2$, erhielt Liebermann, als Chrysophansäure mit nicht zu viel Ammoniak auf 150° erhitzte. Die Bindung entsteht nach der Gleichung



sie kann als Chrysophanimidammoniak aufgefaßt werden. Die S. wird durch ihr Baryumsalz gereinigt, sie bildet in Alkalien und in Barytw lösliche Krystalle. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird sie Ammoniak und Amino-chrysophansäure gespalten.

Acetylchrysophansäureimid, $C_{15}H_8(C_2H_3O)NO_2$. Diese Verbindung bildet sich beim Kochen der Diaminoverbindung mit Essigsäureanhydrid. Chloroform umkrystallisiert bildet sie violette, metallglänzende Nadeln. ist unlöslich in den meisten organischen Solventien, ausgenommen in Chloroform.

Wie schon Hesse gefunden, ist die auf gewöhnlichem Wege gerei Chrysophansäure nicht vollkommen rein, sondern enthält mehr oder we große Mengen von Methoxyl. Auch Tschirch gibt an, daß seine bei schmelzende Säure (s. oben) noch 1,48 Proz. Methoxyl enthielt.

Deckerle¹⁾ hat vor kurzem die Reindarstellung der Chrysophansäure geführt. Er weist darauf hin, daß die Differenzen in den Schmelzpunkten dieser Säure, je nach den verschiedenen Bearbeitern, so große sind — sie war zwischen 154 und 190° gefunden, daß sich die Frage aufdrängt, ob diese verschiedenem Material dargestellten Säuren wirklich identisch, oder ob es leicht isomere Verbindungen sind. In diesem Sinne haben sich früher zuerst Liebermann²⁾ und später Tschirch³⁾ geäußert. Nachdem aber T. den Methoxylgehalt der gewöhnlichen Chrysophansäure nachgewiesen hatte, und Tschirch und Heuberger⁴⁾ gefunden, daß durch öfteres Umkrystallisieren Gehalt an Methoxyl zurückgeht. Den höchsten durch Umkrystallisieren erreichten Schmelzpunkt fand Hesse bei 188° , doch war auch in diesem Falle noch Gehalt von 0,36 Proz. Methoxyl nachzuweisen. Grandis⁵⁾ unter Chrysophansäure aus Chrysarobin der Sublimation und kam zum Schmelzpunkt 190 bis 192° .

Tschirch und Heuberger versuchten die Chrysophansäure durch K. mit Jodwasserstoffsäure von Methoxyl zu befreien, doch ohne nennenswerten Erfolg.

Deckerle gelang es, dies Ziel zu erreichen, indem er die Chrysophansäure mit Aluminiumchlorid behandelte.

¹⁾ Deckerle, Arch. f. Pharm. 243, 434 (1905) — ²⁾ Liebermann, b. Chem. 183, 179 (1876) — ³⁾ Tschirch, Ber. d. pharm. Ges. 8, 189 (1896) — ⁴⁾ Tschirch und Heuberger, Festschrift Prof. Vogl, 1904, Arch. d. Pharm. 605 — ⁵⁾ Grandis, Jahresber. d. Chem. 1892, S. 1654.

Methoxylfreie Chrysothansäure. Zur Verseifung der Methoxylgruppen wird Chrysothansäure in Benzol gelöst, in die Lösung trägt man zwei Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid ein und erhitzt das Gemisch, das sich bald blau färbt, zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade. Das Benzol wird hierauf abgezogen, der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und ausgewaschen. Zur Entfernung harzartiger Produkte, die ungelöst zurückbleiben, extrahiert man den Filterinhalt mit verdünnter Natronlauge und füllt sie tief rot gefärbte alkalische Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Es entsteht dadurch ein roter, voluminöser Niederschlag, und aus dem Filtrate kristallisiert nach dem Einengen Chrysothansäure vom Schmelzp. 193° . Die weitere Reinigung geschieht am besten über das Acetat, welches dann durch längeres Kochen mit Natronlauge verseift wird. Die eine Chrysothansäure kristallisiert aus Benzol in goldglänzenden, braun-weißen Blättchen vom Schmelzp. 196° . Diesen Schmelzpunkt fand Gilson¹⁾ für eine aus Chrysothanein dargestellte Säure. Diese Säure enthält eine Methoxylgruppen mehr! Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so stimmen die der methoxylfreien Säure mit denjenigen Angaben überein, welche die früheren Autoren darüber gemacht haben. Nur die Farbe der Substanz ist erheblich dunkler als die der methoxylhaltigen Verbindung.

Die Analysen der reinen Verbindung stimmen genau auf die Formel $\frac{1}{2}, \text{H}_{10}\text{O}_4$. Diese Zusammensetzung steht übrigens schon seit geraumer Zeit sicher.

Tschirch und Cristofolletti²⁾ schlagen jetzt vor, den Namen Chrysothansäure nur für die aus den Drogen isolierte Substanz anzuwenden, den reinen methoxylfreien Körper aber „Chrysothanol“ zu nennen.

Monoacetylverbindung³⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_4$. Löst man Chrysothansäure durch Erwärmen in Essigsäureanhydrid, läßt die Lösung 48 Stunden stehen und verdunstet dann das Anhydrid, so erhält man die Monoacetylverbindung. Durch Umkristallisieren aus Essigsäure gereinigt bildet sie schöne gelbe Blättchen, vom Schmelzp. 152° . Sie ist leicht in Alkohol löslich und gibt in dieser Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Kalilauge eine schön rote Färbung.

Diacetylverbindung, $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$. Diese Verbindung, die schon von Liebermann durch Kochen der Chrysothansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden ist, bildet bläugelbe Blättchen, nach sehr häufigem Umkristallisieren schmilzt sie nach Desterle bei 208° . In verdünnter Natronlauge löst sie sich nur allmählich mit roter Farbe, längeres Erwärmen verseift. Sie ist schwer in Äther, leicht in Eisessig löslich⁴⁾.

Dibenzoylverbindung⁵⁾, $\text{C}_{15}\text{H}_9(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O}_4$. Bildet, aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol kristallisiert, lange, unregelmäßig sechsseitige Prismen vom Schmelzp. 200° .

¹⁾ Gilson, l. c. — ²⁾ Tschirch und Cristofolletti, l. c. — ³⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 309, 39. — ⁴⁾ Pilz, Jahresber. 1861, S. 392. Liebermann und Seidler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1607. — ⁵⁾ Warren de la Rue und Müller, Jahresber. 1862, S. 323.

Chrysophansäure-mono-methyläther, $C_{15}H_9O_8 \cdot (O.CH_3)$. 2
 Desterle gefunden hat, kann man die Methylierung der Chrysophansäure mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Kalilauge durchführen. Es scheidet sich dann ein Gemisch von unveränderter Säure, deren Mono- und Dimethyläther aus, neben dem Äther einer Substanz, deren Untersuchung noch nicht geschlossen ist. Zur Trennung dieses Gemisches wird die ausgeschiedene Masse mit verdünnter Natronlauge so lange ausgekocht, bis die jeweiligen abfiltrirte Flüssigkeit kaum noch rot gefärbt ist. Aus der intensiv rot gefärbten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit der Monomethyläther in langen, zu Klumpen verfilzten Nadeln aus. Die Abscheidung des Chrysophansäuremonomethyläthers aus der Lösung in Natronlauge wird durch Einleiten von Kohlensäure erleichtert. Der Niederschlag wird ausgewaschen und durch Kochen in verdünnter Natronlauge gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Monomethyläther aus. Die Flüssigkeit bleibt rot gefärbt und enthält neben unveränderter Chrysophansäure noch Monomethyläther gelöst. Dieses, durch Zusatz Säure ausgeschiedene Gemenge wurde wieder zur Methylierung verwendet. Zur Reinigung wurde der Monomethyläther wiederholt aus verdünnter Essigsäure und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet hell orange gefärbte, konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe lösliche Nadeln, welche 204° schmelzen. Auch das über das Acetat gereinigte Produkt zeigt denselben Schmelzpunkt.

Acetylmonomethylchrysophansäure. Entsteht beim Kochen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol vom Schmelzpp. 204 bis 205°).

Chrysophansäuredimethyläther, $C_{14}H_8O_2(OCH_3)_2$. Beim Kochen des durch die Methylierung gewonnenen Rohproduktes mit verdünnter Natronlauge bleibt der Chrysophansäuredimethyläther ungelöst zurück. Er ist jedoch noch mit einer Substanz gemengt, von welcher er ziemlich schwierig trennen ist. Zur Reinigung wird der in Natronlauge unlösliche Rückstand in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und einige Zeit mit Blutkohle gekocht. Aus dem Filtrate scheiden beim Erkalten Krystalle ab, welche, wenn sie in derselben Weise mehrmals umkrystallisiert werden, schließlich gelbe Farbe besitzen. Mit der Lupe deutlich zu erkennen, daß die Krystallabscheidung nicht einheitlich ist, sondern aus feinen, heller gefärbten und dicken, dunkler gefärbten Nadeln besteht. Trennung dieses Gemisches gelingt am schnellsten, wenn man in einer Mischung von 70 Teilen 96 proz. Alkohol und 30 Teilen Wasser durch Erwärmen löst, beim Erkalten der Lösung bleibt der größere Teil des Chrysophansäuredimethyläthers gelöst, während sich die begleitende Substanz, allerdings immer noch mit Chrysophansäureäther gemischt, abscheidet. Indem man ausgeschiedenen Anteil immer wieder in der Mischung von Alkohol und Wasser auflöst und sich wieder abscheiden läßt, gelingt es, die beiden Substanzen voneinander zu trennen. Aus den alkoholischen Lösungen wird der Chrysophansäuredimethyläther durch Wasserzusatz oder durch Eindampfen gewonnen und

nehrmaliges Krystallisieren aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol gereinigt. Er krystallisiert in ziemlich herben, gelborangefarbenen Nadeln und unterscheidet sich schon dadurch von der ihn begleitenden Substanz, welche unter denselben Bedingungen in langen, haarfeinen, wie Watte verfilzten Nadeln krystallisiert. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol und Toluol, sowie in einer wässrigen Lösung von Pyridin, dagegen nur sehr wenig in heißem Wasser, Äther oder Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Zusatz von Petroläther zum größten Teile ausgefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Chrysophansäuredimethyläther mit roter Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 195°.

Der Dimethyläther läßt sich, allerdings in schlechter Ausbeute, aus dem Monomethyläther durch Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat darstellen.

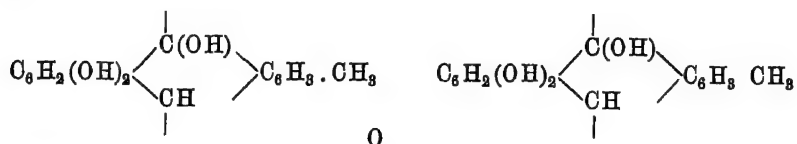
Wie schon erwähnt, führte Hesse den schwankenden Schmelzpunkt der Chrysophansäure auf einen Gehalt an Chrysophansäuremethyläther zurück. In der Tat wird der Schmelzpunkt der methoxylfreien Chrysophansäure durch Zusatz der Methyläther herabgebildet. Ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Chrysophansäure (Schmelzp. 196°) und Chrysophansäuredimethyläther (Schmelzp. 195°) schmilzt bei 163 bis 164°, ein Gemisch von Chrysophansäure und dem Monomethyläther (Schmelzp. 204°) besitzt den Schmelzp. 165°. Gegen die Annahme Hesses spricht der Umstand, daß Chrysophansäuremethyläther in Natronlauge unlöslich, und der Monomethyläther schwer löslich ist. Eine Chrysophansäure, welche erhebliche Beimengungen der Äther, namentlich des Dimethyläthers, enthält, sollte daher in Natronlauge nicht vollständig löslich sein. Tatsächlich ist aber methoxylhaltige Chrysophansäure, auch wenn sie einen ganz niedrigen Schmelzpunkt besitzt, in Natronlauge vollständig löslich.

Es scheint nun, daß die niedrig schmelzende Chrysophansäure, wie sie zu den von Desterle ausgeführten Versuchen verwendet wurde, noch eine Substanz enthält, welche bei der Behandlung mit Dimethylsulfat ebenfalls methyliert wird und welche, wie bereits angedeutet wurde, nur schwierig von dem Chrysophansäuredimethyläther zu trennen ist. Diese Substanz krystallisierte in hellgelben, langen, haarfeinen, biegsamen Nadeln vom Schmelzp. 224°. Bei der Prüfung nach Zeisel wurden Werte gefunden, welche auf das Vorhandensein von drei Methoxylgruppen schließen lassen, und es liegt nahe, die Substanz als Trimethyläther eines Trioxymethylanthrachinones aufzufassen. Bestätigt sich diese Vermutung, so müßte man annehmen, daß die Chrysophansäure — wenigstens die aus Chrysarobin — von dem Mono- oder Dimethyläther dieser Substanz begleitet wird, und daß die Differenzen in den Schmelzpunkten auf diese Beimengung zurückzuführen sind. Bei der Darstellung der methoxylfreien Chrysophansäure mittels Aluminiumchlorid ist sie wahrscheinlich durch den Zusatz von Petroläther entfernt worden.

Sowett und Potter¹⁾ sind der Ansicht, das methylierte Produkt, welches

¹⁾ Sowett und Potter, Journ. chem. soc. 81, 1575 (1902)

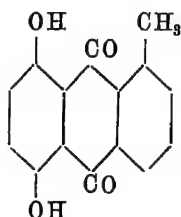
Chrysophansäure aus Chrysarobin begleite, sei sehr wahrscheinlich der Methyläther des Dichrysarobins. Diese letztere Verbindung haben Sowell und Potter in kleiner Menge dem gewöhnlichen Handelschrysarobin mit Petroläther entzogen. Es hat die Zusammensetzung $C_{80}H_{24}O_7$, und es wird ihm als wahrscheinlichste Formel:



gegeben.

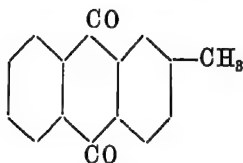
Gilson¹⁾ vertritt die Ansicht, der Rhubarberchrysophansäure sei „Rheochrysin“, $C_{12}H_9O_4O \cdot \text{CH}_3$, beigemengt und daß dadurch der Schmelzpunkt herabgedrückt wird.

Was nun die Konstitution der Chrysophansäure selbst betrifft, so sind Sowell und Potter²⁾ der Ansicht, es sei die folgende Formel für sie als die wahrscheinlichste zu betrachten.



nach der sie ein Dioxymethylanthrachinon ist.

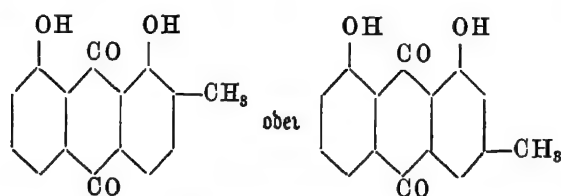
Gegen diese Formel aber spricht erstens die Tatsache, daß, wie schon Liebermann³⁾ gezeigt hat, und wie Sowell und Potter⁴⁾ sogar selbst nachgewiesen haben, Chrysophansäure bei der Zinkstaubdestillation β -Methylanthracen liefert, also ein Abkömmling des β -Methylanthrachinons.



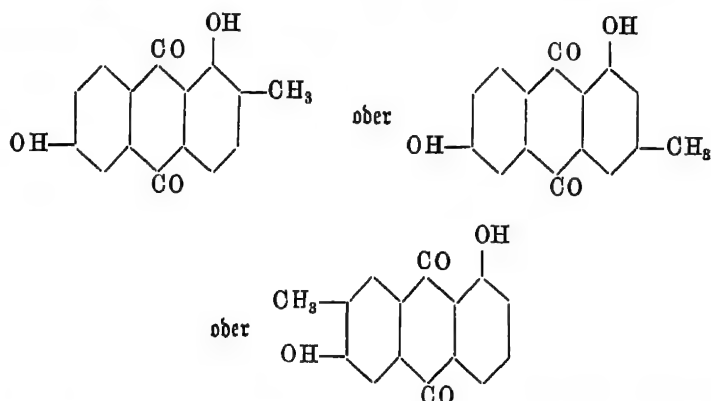
ist. Zweitens läßt sich gegen die Auffassung der Chrysophansäure als Methylchinzarin einwenden, daß die Homologen der Anthrachinonreihe meist ähnliche Eigenschaften besitzen, die Chrysophansäure aber keine Ähnlichkeit mit dem Chinzarin zeigt. Liebermann und Giesel⁵⁾ neigen zur Ansicht, daß die

¹⁾ Gilson, l. c., S. 495 — ²⁾ Sowell und Potter, Journ. chem. soc. 1903, S. 1323 — ³⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. 183, 169 (1876). — ⁴⁾ Sowell und Potter, Journ. chem. soc. 1902, S. 1528. — ⁵⁾ Liebermann und Giesel, Ann. d. Chem. 183, 190 (1876).

Chrysophansäure eher Beziehungen zum Chrysozin besitzt, so daß ihr möglicherweise die Konstitution



zugeschrieben werden könnte. Welche Auffassung die richtige ist, wurde bis jetzt experimentell noch nicht entschieden. Da für das Chrysozin die Stellungen 1,8 und 1,6 in Betracht kommen, so wären für die Chrysophansäure vielleicht noch folgende Formeln möglich ¹⁾.



Die leichte Methylierbarkeit einer Hydroxylgruppe läßt vermuten, daß eine der beiden OH-Gruppen β -ständig ist.

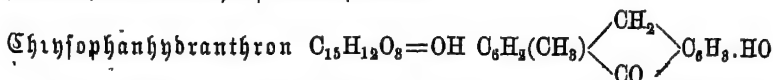
Beim Glühen der Chrysophansäure mit Zinkstaub entsteht 2-Methylanthracen (Liebermann).

Wie schon erwähnt, geht Chrysoarobin durch Oxydation seiner alkalischen Lösung an der Luft in Chrysophansäure über. Es kann aber auch umgekehrt Chrysophansäure durch Reduktion in Chrysoarobin zurückverwandelt werden.

Diese Reduktion ist zuerst von Liebermann ²⁾ ausgeführt worden, indem er die Säure in 15 Teilen Eisessig auflöste, 3 Teile Zinn dazu fügte und nun in das kochende Gemisch allmählich rauchende Salzsäure eintrug. Die schwach hellgelb gewordene Lösung wurde filtriert und mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgepresst und zweimal aus Benzol umkristallisiert. Die hellgelben Blättchen schmolzen bei 196° Ein Acetyl-derivat zeigte den Schmelzp. 230 bis 231°.

¹⁾ Privatmitteilung von Prof. Desterle — ²⁾ Lieberman, Ber d deutsch chem Ges 21, 436

Liebermann hielt jedoch dieses Reduktionsprodukt nicht für Chrysarobin sondern für ein mit ihr isomeres Produkt



Den gleichen Körper erhielt Hesse¹⁾ durch Kochen der Chrysophansäure mit Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1,7, ferner aus Rumicin²⁾ (eine mit Chrysophansäure isomere Substanz $C_{15}H_{10}O_4$, aus *Rumex nepalensis* vom Schmelzp. 186 bis 188°, vielleicht mit Chrysophansäure identisch, da ähnliche Schmelzpunkte für diese oft gefunden wurden) nach demselben Verfahren.

Zowett und Potter³⁾ dagegen, welche Chrysophansäure mit Jodwasserstoff behandelten, erhielten glatt Chrysarobin, vom Schmelzp. 204°, es gab ein Acetylderivat, das bei 234 bis 235° schmolz. Sie halten deswegen Liebermanns Chrysophanhydranthron für identisch mit Chrysarobin.

Dem steht nun wiederum entgegen, daß Hesse⁴⁾ Chrysophanhydranthron aus Chrysarobin gewinnt, indem er dieses mit rauchender Salzsäure auf 140° erhitzt, besser aber noch beim Erhitzen von 1 Teil Chrysarobin mit 10 Teilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7), während zwei Stunden auf 130 bis 140°.

Das so erhaltene Hydroanthron, das aus einem Gemisch von Eisessig und Alkohol oder aus Benzol in kleinen, bläugelben Blättchen kristallisiert, ist in diesen Lösungsmitteln schwerer löslich als Chrysarobin. Es schmilzt bei 205 bis 210°, sein Diacetylderivat bei 238 bis 240°.

Durch Oxidation seiner alkalischen Lösung mit Luft geht das Hydroanthron in Chrysophansäure über (Schmelzp. 188°), doch bilden sich dabei viele harzige Nebenprodukte. Wie man sieht, bedarf die Frage, ob Chrysophanhydranthron mit Chrysarobin identisch ist oder nicht, noch weiterer Klärung.

Die färbenden Eigenschaften der Chrysophansäure.

Die Ausfärbungen⁵⁾ wurden mit reiner, methoxylfreier und mit käuflicher⁶⁾ Chrysophansäure auf Wolle ausgeführt

I. Reine Chrysophansäure.

Ungebeizte Wolle
Citronengelb

Al-Beize
rötliches Gelb

Cr-Beize
schmutziges Gelb

II. Käufliche (methoxylhaltige) Chrysophansäure.

Seide, 1,5 proz. Ausfärbung
Citronengelb

Wolle, 1 proz. Ausfärbung
reines Citronengelb

¹⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 284, 194 — ²⁾ Der selbe, ibid. 291, 306 (1896) — ³⁾ Zowett und Potter, l. c., S. 1584. — ⁴⁾ Hesse, Ann. d. Chem. 309, 60 (1899) — ⁵⁾ Ausgeführt von G. Rupe. Der Verfasser verdankt der Freundlichkeit des Herrn Prof. Deckerle eine Probe reiner Chrysophansäure. Ihre Menge genügt leider nicht zu quantitativen Ausfärbungen. — ⁶⁾ Von C. A. F. Kahlbaum bezogen

Gebeizte Wolle.

Al	Cr	Sn	Fe
Rotorange	kräftige Rostfarbe	blaßes Lackrot	helles Braun

Die mit der methoxylhaltigen Chrysophanensäure erhaltenen Ausfärbungen sind durchweg kräftiger und reiner als die mit der reinen Säure erzeugten¹⁾.

Farbstoff der Morindaarten.

Morindon und das Glykosid Morindin.

Im Jahre 1848 isolierte Anderson²⁾ aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* L. (Rubiaceen) durch Extraktion mit Alkohol eine krystallisierende Substanz, welcher er die Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$ und den Namen Morindin erteilte. Dieselbe Substanz wurde später auch in der Wurzelrinde anderer Morindaarten, die unter der Bezeichnung Soranji und Mang-Roubou in Indien zu Farbereizwecken verwendet werden, aufgefunden und wiederholt untersucht (Bd. I, S. 229, 231).

Schon Anderson fand, daß beim Schmelzen des Morindins ein krystallinisches Sublimat entsteht. Er gab diesem Körper den Namen Morindon und wies auf die große Ähnlichkeit zwischen Morindin und Ruberythrin säure einerseits und Morindon und Alizarin andererseits hin.

Kochleder³⁾, der selber kein Morindin in Händen hatte, schloß aus den Beobachtungen Andersons, daß Morindin mit Ruberythrin säure identisch sei, und daß ein Unterschied zwischen den beiden Substanzen nur insofern bestehe, als sich Morindin aus heißem Wasser gallertartig, Ruberythrin säure dagegen in krystallinischen Flocken ausscheidet. Diese Annahme Kochleders schien durch Versuche von Stockes⁴⁾ bestätigt zu werden. Auf Grund spektralanalytischer Vergleiche der Lösungen in Äther und in Natriumcarbonat glaubte auch Stockes Morindon als identisch mit Alizarin annehmen zu dürfen.

Auch Stenhouse⁵⁾ teilt diese Ansicht, aber ohne einen weiteren experimentellen Nachweis zu führen. Dagegen machte er die Beobachtung, daß Morindin nicht nur beim Schmelzen, sondern auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Morindon liefert.

Im Gegensatz zu Stockes fand Stein⁶⁾, daß das aus Morindin abgespaltene Morindon in seinem spektralanalytischen und chemischen Verhalten vom Alizarin abweicht. Er fand ferner, daß die Farbe der Bariumverbindung

¹⁾ Jedenfalls ist die Angabe in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie 3, 452 (1897) zu berichtigen „Chrysophanensäure färbt nicht gebeizte Zeuge“ —

²⁾ Anderson, Ann d. Chem. u. Pharm. 71, 216 — ³⁾ Kochleder, Wien akad. Ber. 7, 810, Ann d. Chem. u. Pharm. 82, 205, Journ. f. prakt. Chem. 56, 85, Pharm. Zentralbl. 1852, S. 358, Jahresber. d. Chem. 4, 548 (1851) — ⁴⁾ Stockes, Jahresber. d. Chem. 17, 543 (1864), Journ. chem. soc. 2 (2), 333 — ⁵⁾ Stenhouse, Jahresber. d. Chem. 17, 543 (1864) — ⁶⁾ Stockes und Stein, Journ. f. prakt. Chem. 97, 234 (1866), Jahresber. d. Chem. 19, 645 (1866)

des Morindins von der des ruberythrin-sauren Variums vollständig verschieden ist, und daß sich Morindin von Ruberythrin-säure schon durch den Gehalt an Krystallwasser unterscheidet¹⁾ Stein kam zum Schluß, daß Morindin keineswegs mit Ruberythrin-säure identisch sei, daß aber Morindin, wie die Ruberythrin-säure, Glykosidnatur besitzt. Er verfolgte die Spaltung des Morindins quantitativ und erhielt bei der Spaltung durch Sublimation 45,39 Proz., bei der Spaltung durch Hydrolyse mit Salzsäure 51,23 Proz. Morindon, Zahlen, aus denen noch keine Schlüsse über die Zusammensetzung des Morindins gezogen werden konnten.

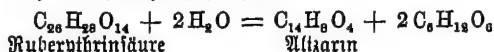
Thorpe und Greenall²⁾ führten die hydrolytische Spaltung von Ruberythrin-säure und Morindin vergleichend nebeneinander aus und fanden, daß bei der Spaltung der Ruberythrin-säure 42,1 Proz. unlöslicher Rückstand³⁾ (Alizarin), bei der des Morindins 48,5 Proz. (Morindon) entsteht

Diese Resultate bringen die Verschiedenheit der beiden Substanzen klarer zum Ausdruck als die Ergebnisse der Elementaranalyse, aus deren Zahlen sich ebenfögt die Formel $C_{28}H_{28}O_{14}$ (Ruberythrin-säure), als die von Anderson für das Morindin aufgestellte Formel $C_{28}H_{30}O_{15}$ ableiten läßt. Dem Spaltungsprodukte des Morindins, dem Morindon, erteilten Thorpe und Greenall die Struktur eines Trihydroxy-methylanthrachinons von der Formel $C_{15}H_{10}O_5$, das aber von dem aus Rhabarber dargestellten Emobin derselben Bruttoformel verschieden ist.

Thorpe und Smith⁴⁾ führten die Untersuchung des Morindins weiter. Sie bestätigten, daß bei der Hydrolyse des Morindins 48,4 Proz. Morindon entstehen und fanden, daß Morindon bei der Destillation mit Zinkstaub Methylantracen vom Schmelzp. 190 bis 191° liefert. Durch Chromsäure wird daraus Anthrachinonmonocarbonsäure vom Schmelzp. 278 bis 280° gebildet. Versuche, Morindon mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, ergaben Oxalsäure, führten also, wie schon Stein für die Oxydation mit Salpetersäure gezeigt hatte, zur vollständigen Zerstörung des Moleküls. Aus ihren Untersuchungen leiten Thorpe und Smith für das Morindin die Formel $C_{28}H_{28}O_{14}$ ab, eine Formel, welche mit der der Ruberythrin-säure übereinstimmt

Mit der näheren Untersuchung des Morindons haben sich Perkin und Gummel⁵⁾ befaßt. Sie wiesen durch Acetylierung die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen nach und charakterisierten den bei der Destillation des Morindons mit Zinkstaub entstehenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 196 bis 197° als β -Methylanthracen.

¹⁾ Die Krystallwasserbestimmungen Steins führten nicht zu übereinstimmenden Resultaten, die erhaltenen Zahlen schwanken zwischen 2,8 bis 5,4 Proz. — ²⁾ Thorpe und Greenall, Journ. chem. soc. 51, 52 (1887), Jahresber. d. Chem. 40, 2299 (1887). — ³⁾ Die Zerlegungsgleichung



verlangt 42,5 Proz. Alizarin. — ⁴⁾ Thorpe und Smith, Journ. chem. soc. 53, 171 (1888), Jahresber. d. Chem. 41, 2363 (1888). — ⁵⁾ Perkin und Gummel, Journ. chem. soc. 65, 851, Jahresber. d. Chem. 1894, S. 1851.

Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen ergeben, daß Morindin Glykosidnatur besitzt, und daß dem durch hydrolytische Spaltung des Morindins gebildeten Morindon die Struktur eines Trioxyl- β -methylanthrachinones zukommt. Als sicher darf ferner angenommen werden, daß Morindin mit Ruberythrin säure nicht identisch ist¹⁾, trotzdem die Zusammensetzung des Morindins noch nicht mit ausreichender Schärfe festgelegt ist (Nach Desterle und Tisza).

Die bisher für das Morindin aufgestellten Formeln sind: $C_{28}H_{30}O_{15}$ (Anderson), $C_{28}H_{28}O_{14}$ (Thorpe und Smith), $C_{27}H_{20}O_{15}$ (Schmidt, Lehrbuch d. pharm. Chem., 4. Aufl., Bd. II, S. 1711).

Eine neue, sehr eingehende und genaue Untersuchung der Morindinbestandteile verdanken wir Desterle und Tisza²⁾. Als Material wurde Morinda nitrifolia (Soranti, Bd. I, S. 229) benutzt, das von Buitenzorg bezogen worden war.

Zur Darstellung des Morindins wurde die grob zerkleinerte Rinde mit 90 Proz. Alkohol ausgezogen. Aus den ersten, heiß filtrierten, braunrot gefärbten Auszügen schied sich beim Erkalten ein braunroter, zum Teil harzartiger, zum Teil kristallinischer Niederschlag von rohem Morindin aus. Die folgenden Auszüge zeigten hellere Farbe und lieferten nur geringe Ausscheidungen. Aus den letzten, nur noch schwach gelb gefärbten Auszügen konnte bei genügender Konzentration oft schön kristallisierendes, fast reines Morindin gewonnen werden.

Das rohe Morindin wurde durch Umkristallisieren, zuerst aus 50 Proz., dann aus 70 Proz. Alkohol gereinigt.

Morindin scheidet sich aus 70 Proz. Alkohol in feinen, konzentrisch angeordneten, hellgelben, schwach bitter schmeckenden Nadeln aus. Die Kristallisationen sind außerordentlich voluminös. Aus heißem Wasser kristallisiert Morindin schlecht, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich meist als gallertartige Masse aus.

Morindin ist unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, sehr leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Äylol und Pyridin. Weniger leicht löslich ist es in verdünntem und noch weniger in absolutem Alkohol. Aus wässrigen oder alkoholischen Lösungen wird Morindin durch alkalische Erden, basisches Bleiacetat und Aluminiumsalze in voluminösen Flocken als oder Lack ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen eine dunkelbraune Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Morindin mit purpurroter, in Salzsäure mit gelber, in Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe. In verdünnten Säuren ist es unlöslich.

In Alkalien löst sich Morindin sehr leicht mit roter Farbe. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung wird durch Morindin nicht reduziert.

¹⁾ Die Angabe, daß Morindin mit Ruberythrin säure identisch sei, taucht hin und wieder in der Literatur auf. Vgl. Richter-Anschütz, Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 10. Aufl., 2, 577 (1906) — ²⁾ Desterle und Tisza, Arch. d. Pharm. 245, 584 (1907).

Wird Morindin im Kapillarröhrchen erhitzt, so beginnt es bei 235° zu sublimieren und schmilzt bei 245° zu einer braunroten Flüssigkeit, welche bei 247° siedet. Es entwickeln sich dabei braunrote Dämpfe, die sich zu lange Nadeln kondensieren und im Röhrchen bleibt eine voluminöse Kohle zurück.

Stein glaubte seinerzeit annehmen zu müssen, Morindin enthalte Krystallwasser, da es beim Trocknen einen Gewichtsverlust erleide. Indessen rührt das wie Desterle und Tisza zeigten, nur davon her, daß Morindin hygroskopisch ist, es enthält jedoch kein Krystallwasser.

Spaltung des Morindins. Durch Emulsion wird Morindin nicht gespalten, ebenso wenig durch Hefe. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 100° wird Morindin nicht zerlegt und auch durch Elektrolyse konnte keine Spaltung erzielt werden. Durch Alkalicarbonate wird Morindin, selbst bei anhaltendem Erhitzen der Lösungen nicht verändert, beim längeren Kochen mit kaustischen Alkalien tritt jedoch Spaltung ein. Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt bei längerer Einwirkung schon in der Kälte die Spaltung und sehr leicht wird die Spaltung herbeigeführt durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit verdünnten Mineralsäuren oder Essigsäure.

Bei der quantitativen Spaltung durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wurden im Mittel erhalten 45,5 Proz. Morindon und 60,42 Proz. Zucker, während die Zersetzungsgleichung $C_{27}H_{80}O_{15} + H_2O = 2 C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$. 45,44 Proz. Morindon und 60,61 Proz. Zucker verlangt.

Monacethylmorindin, $C_{27}H_{21}O_{15}(CO.CH_3)_9$. Die Acetylierung des Morindins gelingt nur mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin. Dabei entsteht kein Zucker, eine Glykosidspaltung tritt also nicht ein.

Der Körper krystallisiert leicht aus verdünnter Essigsäure in kurzen dicken hellcitronengelben Nadeln. Aus einem Gemische von Pyridin und Wasser scheidet es sich in orangegelb gefärbten Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 236° .

In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther, Eisessig und Pyridin ist Acethylmorindin leicht löslich. Weniger leicht löst es sich in Methylalkohol, in Äther und Petroläther ist es vollständig unlöslich.

Bei den Versuchen, Acethylmorindin zu verseifen, erfolgte vollständige Spaltung zu Morindin, Zucker und Essigsäure, beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure verläuft diese Spaltung quantitativ.

Monabenzoylmorindin, $C_{27}H_{21}O_{15}(CO.C_6H_5)_9$. Die Benzoylierung des Morindins wurde in Pyridinlösung vorgenommen. Das Rohprodukt wurde zuerst durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin, dann durch Umkrystallisieren aus Essigester gereinigt. Das Benzoat kann auf diese Weise in kurzen, dicken, schwach gelb gefärbten Nadeln erhalten werden. Seine Farbe ist bedeutend heller als die des Acetats. Der Schmelzpunkt liegt bei 186° .

¹⁾ Liebermann und Bergami, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 661 (1898)

Morindinbenzoat ist leicht löslich in Essigäther, Benzol, Chloroform, Toluol, Äthyl, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Petroläther, völlig unlöslich in Wasser.

Durch kalte konzentrierte Schwefelsäure wird Morindinbenzoat gelöst und allmählich gespalten, ebenso durch Kochen mit Alkalien oder verdünnten Säuren.

Spaltungsprodukte des Morindins.

Zucker. Die von der Hydrolyse des Morindins mit Schwefelsäure herrührende saure Lösung wurde mit Bleicarbonat von der Säure befreit und im Vakuum verdunstet.

Auf diese Weise erhielt man eine dicke, zähe, gelbbraune Masse, in welcher keine kristallinen Ausscheidungen zu bemerken waren. Diese Masse wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, von ungelöst gebliebenen Verunreinigungen durch Filtration getrennt und im Vakuumexsikkator verdunstet. Dieses Verfahren wurde so lange wiederholt, bis die konzentrierte wässrige Lösung fast farblos erschien. Nach dem Eintrocknen zeigten sich schließlich Kristalle des Zuckers, die aber, der geringen Menge wegen, von dem anhängenden Sirup nicht befreit werden konnten. Sie bilden schön ausgebildete, farblose Würfel und sind in Wasser, Alkohol und Methylalkohol leicht löslich.

Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird diese unter Bildung eines Silberpiegels reduziert. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls reduziert.

Der Zucker drehte bei 20° $2,2^{\circ}$ nach links ($d = 1,019$, Rohrlänge = 1 dm). Mit Hefe ist der Zucker nicht vergärbar.

Thorpe und Smith haben die Vermutung ausgesprochen¹⁾, daß im Morindin ein Molekül Pentose neben einem Molekül Hexose vorhanden sei²⁾. Es konnte jedoch weder die Bildung von Furfurol nachgewiesen, noch die Phloroglucinreaktion erhalten werden³⁾.

Das Osazon dieses Zuckers bildet (aus verdünntem Alkohol kristallisiert) gelbe, in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol und verdünntem Pyridin leicht lösliche gelbe Nadeln vom Schmelzp. 197° . Das Einwirkungsprodukt von α -Benzylphenylhydrazin entsteht in glänzenden, gelblichen, in Äther, Alkohol und Methylalkohol löslichen Nadeln, die bei 140 bis 141° schmelzen.

¹⁾ Thorpe und Smith, l. c. 175 — ²⁾ Eine aus einer Pentose und einer Hexose bestehende Biose hat Bongers⁴⁾ im Apin nachgewiesen. — ³⁾ Das negative Resultat spricht nach den Erfahrungen von Bongers⁴⁾ noch nicht gegen die Anwesenheit einer Pentose. Apiose, eine Pentose (β -Orymethylerythrose), welche mit d -Glykose das Disaccharid des Apuns bildet, liefert weder Furfurol, noch zeigt sie die Phloroglucinreaktion Bongers⁴⁾, Ann. d. Chem. 321, 71, Bd. II, S. 14

Der Farbstoff Morindon.

Morindon scheidet sich bei der Hydrolyse des Morindins als unlöslicher Niederschlag aus und wird schon nach wenigen Krystallisationen aus 70 Proz Alkohol rein erhalten.

Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich in Form eines feinen, rotbraunen, metallisch-bronzeähnlich glänzenden Krystallpulvers aus. Aus Toluol krystallisiert es in kurzen, berben, gekrümmten, fächerförmig angeordneten Nadeln von zinnoberroter Farbe. Durch Sublimation erhält man es in langen, orangefarbenen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 272° .

Morindon ist in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Xylol, Toluol, Chymol, Pyridin und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Petroläther und in Wasser. Durch Eisenchlorid wird eine Lösung von Morindon grünlichwarz gefärbt.

In Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure ist Morindon mit blauvioletter Farbe löslich. Die alkalische Lösung wird auf Zusatz von Kaliumcarbonat trüblich und verblaszt langsam. Aus einer ammoniakalischen Lösung scheiden sich allmählich blauviolette Flocken aus. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit Barytwasser, so fällt das Bariumsalz als flockiger, kobaltblauer Niederschlag aus, durch Alaunlösung entsteht ein roter Fack.

Morindon, $C_{18}H_{10}O_6$, das nach Thorpe und Greenall die Struktur eines Triorymethyllanthrachinones hat, ist mit keinem der bisher bekannt gewordenen Triorymethyllanthrachinone identisch.

Da die bisher vorgenommenen Oxydationsversuche mit Morindon (mit Salpetersäure und Permanganat) zu keinem Ergebnis geführt hatten, versuchten Desterle und Tisza die Kalischnmelze, doch konnte auch auf diesem Wege kein faßbares Produkt erhalten werden.

Die Reduktion des Morindons durch Destillation mit Zinkstaub ist von Thorpe und Smith, sowie von Berlin und Hummel ausgeführt worden. Sie erhielten, wie schon erwähnt, einen Kohlenwasserstoff, den sie als β -Methyllanthracen bezeichneten und aus welchem durch Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon- β -monocarbonsäure dargestellt werden konnte. Nach diesen Ergebnissen darf Morindon als ein Derivat des β -Methyllanthracens betrachtet werden.

Das spektralanalytische Verhalten des Morindons hat bei früheren Untersuchungen dazu geführt, Morindon mit Alizarin zu identifizieren. Dieser Irrtum ist ohne Zweifel dadurch entstanden, daß die Versuche in alkalischer, alkoholischer und ätherischer Lösung vorgenommen worden sind. Zu spektralanalytischen Untersuchungen von Derivaten des Anthrachinons besser geeignet als derartige Lösungen sind aber, wie Postanek und Liebermann¹⁾ festgestellt haben, die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure.

Morindon in ammoniakalischer Lösung²⁾ Die Lösung in Ammoniak ist blau gefärbt, mit einem Stich ins Violette. Die sehr verdünnte Lösung erscheint im durchfallenden Lichte schwach rötlich und zeigt zwei Absorptionsbänder. Das erste

¹⁾ Ann. d. Chem. 240, 293 — ²⁾ Die Versuche wurden von Eschrich mit dem von ihm zur Veränderung der Schichtendicke eingerichteten Spektralapparat vorgenommen (Arch. d. Pharm. 1884, S. 129).

egt zwischen den Wellenlängen $\lambda = 0,605 \mu$ und $\lambda = 0,680 \mu$, am dunkelsten zwischen $\lambda = 0,610$ und $\lambda = 0,620 \mu$. Das zweite liegt zwischen $\lambda = 0,660 \mu$ und $\lambda = 0,590 \mu$. Bei erhöhter Schichtendicke werden die Bänder, die ungefähr die gleiche Intensität zeigen, dunkler, es tritt ein drittes Band zwischen $\lambda = 0,525 \mu$ und $\lambda = 0,545 \mu$ auf. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke erscheint bei durchfallendem Lichte die Flüssigkeit lebhaft rotviolett. Es werden alle drei Bänder, besonders aber das erste und zweite dunkler, und es tritt zwischen ihnen eine Trübung ein. Auch jetzt noch bleibt das dritte Band matt gegenüber den beiden anderen. Erhöht man die Schichtendicke noch weiter, so fließen zunächst Band zwei und drei zusammen und dann vereinigt sich auch dieses mit Band eins, so daß schließlich ein breites, gegen Blau verwaschen verlaufendes, nunmehr bis ungefähr $\lambda = 0,500 \mu$ reichendes Band liegt. Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 0,660 \mu$ und $\lambda = 0,700 \mu$ und schwach Blau um $\lambda = 0,450 \mu$ durch.

Morindon in Alkohol. Die Farbe der Lösung ist orangegelb. Dünne Schichten absorbieren das Blau und Violette. Bei Steigerung der Schichtendicke, wenn die Absorption der brechbareren Spektrumphälfte bis $\lambda = 0,525 \mu$ vorgerückt ist, tritt ein aus zwei Teilen bestehendes verwaschenes Band zwischen $\lambda = 0,560 \mu$ und $\lambda = 0,625 \mu$ hervor, welches zwischen $\lambda = 0,560 \mu$ und $\lambda = 0,585 \mu$ dunkler scheint. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke tritt zwischen diesen Bändern und der Endabsorption Trübung ein und dicke Schichten lassen nur das Rot zwischen $\lambda = 0,630 \mu$ und $\lambda = 0,680 \mu$ durch.

Morindon in konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung ist blaubiolett färbt. Bei dünner Schicht erscheinen zwei matte Bänder, das eine zwischen $\lambda = 0,620 \mu$ und $\lambda = 0,650 \mu$, das andere zwischen $\lambda = 0,565 \mu$ und $\lambda = 0,590 \mu$, wie ein drittes, sehr mattes Band zwischen $\lambda = 0,510 \mu$ und $\lambda = 0,535 \mu$. Bei Steigerung der Schichtendicke werden die Bänder dunkler. Es verschmilzt zunächst Band zwei und drei. Das breite Band liegt dann zwischen $\lambda = 505 \mu$ und $\lambda = 0,590 \mu$ undeutlich begrenzt. Das erste Band liegt nun zwischen $\lambda = 0,610 \mu$ und $\lambda = 0,650 \mu$. Blau und Violett werden durchgelassen. Bei weiterer Erhöhung

B c d D E b F G



der Schichtendicke fließen alle drei Bänder zu einem breiten Absorptionsbande zusammen, welches dann von $\lambda = 0,580 \mu$ bis zu $\lambda = 0,650 \mu$ reicht, gegen das blaue Ende undeutlich begrenzt. Dicke Schichten lassen nur Rot zwischen $\lambda = 0,660 \mu$ und $\lambda = 0,710 \mu$ durch.

Wie diese Beobachtungen ergeben, zeigt Morindon sowohl in ammoniakalischer Lösung als auch in der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure drei charakteristische Bänder. Der Unterschied zwischen Alizarin kommt beim spektroskopischen Vergleich der schwefelsauren Lösungen klar zum Ausdruck.

Triacetylmorindon, $C_{15}H_7O_8(CO \cdot CH_3)_3$, wurde schon von Perkin und Hummel dargestellt. Es entsteht durch kurzes Erhitzen von Morindon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und kristallisiert aus Eisessig in kleinen zitronengelben Nadeln vom Schmelzp. 222° . Triacetylmorindon ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Xylol und Eisessig leicht löslich, in Petrol-

äther und in Wasser unlöslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es schon in der Kälte, durch Alkalien erst beim Erhitzen zerlegt.

Morindontrimethyläther, $C_{15}H_7O_2(O \cdot CH_3)_3$. Wird eine stark alkalische Morindonlösung mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt oder am Rückflußkühler erwärmt, so wird der größte Teil des Morindons vollständig oder partiell methyliert. Das Methylierungsgemisch wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestilliert und der Rückstand mit verdünnter Kalilauge ausgekocht. Das vollständig methylierte Morindin bleibt dabei ungelöst.

Morindontrimethyläther scheidet sich aus Essigäther beim Erkalten der heißen Lösung als feines, gelbliches, glänzendes Kristallpulver, vom Schmelzp. 229° , aus. Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther, sehr wenig löst er sich in heißem Wasser, in kaltem Wasser ist er völlig unlöslich.

Die färbenden Eigenschaften des Morindons¹⁾.

Dem Glykoside des Morindons, dem Morindin, kommt nur geringes Färbevermögen zu. Es wird aber beim anhaltenden Kochen mit oxydierten Beizen zerlegt, so daß das abgespaltene Morindon zur Wirkung gelangt.

Die auf Baumwolle auf den sogenannten „Scheurer'schen Streifen“ erhaltenen Ausfärbungen zeigen keine großen Verschiedenheiten. Auf Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Zinn werden schmutzig blaßviolette Töne erzeugt. Andere Beizen wurden in Mischungen ausgefärbt, die sich einerseits von blaß Violett nach Blauviolett, andererseits von blaß Violett nach Braun abtufen:

Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Zinn

blaß Violett.

Chrom		Blei	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Abstufungen} \\ \text{von blaß Violett bis} \\ \text{Schokoladenbraun} \end{array} \right.$
Kupfer		Mangan	
Wismut	Abstufungen	Eisen	
Germanium	von blaß Violett		
Cerium	bis stark		
Thorium	Blauviolett		
Yttrium			

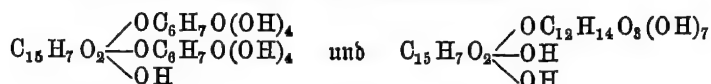
Zirkon und Thallium werden rotviolett, Tonerde orangerot und Uran graugrün gefärbt.

Wird die Baumwolle mit Tinkturrotöl behandelt, so fallen die Ausfärbungen viel schöner aus. Morindon erzeugt alsdann auf Tonerde Färbungen, die vom lebhaften Orange bis Scharlach variieren, auf Eisen grauviolette bis dunkelviolette oder sogar bis schwarze Töne, auf einem Gemisch von Eisen und Tonerde entsteht eine rotviolette Farbe.

¹⁾ Die färbenden Eigenschaften der *Morinda citrifolia*, der „Soranji“ und der *Morinda umbellata* „Mang Kudu“ sind schon Bd I, S 231, 234 mitgeteilt worden.

Wird Wolle oder Seide mit Morindonlösung gekocht, so erhält man ein schönes Orange, das aber bei der Seifung sofort in Violett übergeht.

Die Frage, in welcher Weise die Konstitution des Morindins in Bezug auf die Bindung des Zuckereastes zu deuten ist, kann mit Sicherheit noch nicht entschieden werden. Dadurch, daß die Hydrolyse Zucker mit den Reaktionen der Monosen liefert, wird nicht ausgeschlossen, daß das Morindin den Zucker in Form einer Biose enthält. Der Zerfall in Monosen erklärt sich leicht durch die mit der Hydrolyse verbundene Inversion. Es sind somit für das Morindin die beiden nachstehenden Formeln in Betracht zu ziehen:



Beide entsprechen der empirischen Formel und beide erklären die Bildung des Monacetyl- und des Monabenzoylderivats. Die eine Formel enthält ein, die andere enthält zwei Phenolhydroxyle neben den Zuckerhydroxyle. Die Versuche, die Zahl der freien Phenolhydroxyle zu ermitteln und damit zu entscheiden, welche der beiden Formeln dem Morindin zukommt, blieben ohne Erfolg. Es gelang nicht, reine Salze des Morindins oder ein Phenylurethan darzustellen.

Für die Annahme, daß im Morindin zwei freie Phenylhydroxyle sich befinden und daß der Zuckereast als Hexobiose mit dem dritten Hydroxyl verbunden ist, spricht die Tatsache, daß Morindin Beizen, wenn auch nicht kräftig, anfärbt.

In neuester Zeit wurden die Bestandteile von *Morinda citrifolia* von Desterle¹⁾ noch einmal untersucht, wobei noch ein Trioxymethylanthrachinon gefunden wurde. Gemäß den Angaben von Anderson kochte Desterle das zerkleinerte Holz mit Alkohol aus. Aus den eingedampften Extrakten schied sich nach einiger Zeit eine braune Masse aus, die mit 70proz. Alkohol behandelt wurde. Doch konnten weder aus der durch Abkühlen noch durch Eindampfen stark gefärbten Flüssigkeit Kristalle erhalten werden.

Da Morindin bei der Hydrolyse mit Säuren Morindon liefert, und dieses an der blauvioletten Farbe, mit der es sich in Alkalien löst, leicht zu erkennen ist, so wurde ein Teil der verdünnten alkoholischen Lösung mit Säure gekocht und mit Alkali übersättigt. Eine blauviolette Färbung war dabei nicht bemerkbar. Auch in dem heiß bereiteten wässrigen Auszug des Holzes konnte kein Morindin nachgewiesen werden.

Die alkoholischen Auszüge des Holzes wurden nun vollständig eingedampft, das trockene Extrakt zog man mit Chloroform aus. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb eine dunkelbraune Masse, die am Rückflußkühler mit Benzol ausgekocht wurde. Eine nicht unbeträchtliche Menge harzartiger Substanzen konnte, da sie ungelöst blieb, dadurch entfernt werden. Beim Eindampfen der Benzollösung wurden kristallinische Ausscheidungen erhalten, die aber

¹⁾ Desterle, Arch. d. Pharm. 245, 287 (1907)

noch stark mit Harz vermenget waren. Löst man die aus Benzol ausgefchiedenen kleinen Krystalle in Eisessig und fügt der siedenden Lösung vorsicht Wasser zu, so gelingt es, schwarzes Harz auszuscheiden, und man erhält einen anscheinend reinen Körper, der aus Eisessig in schönen gelbroten Nadeln krystallisiert. Die weitere Reinigung erfolgt am besten so, daß man die aus Eisessig gewonnenen Krystalle durch Kochen in konzentrierter, später in verdünnter Kaliumcarbonatlösung löst. Aus der tiefrot gefärbten Lösung scheide sich beim Erkalten Krystalle aus, welche mit Kaliumcarbonatlösung gewaschen und wieder aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert wurden. Das Umkrystallisieren wurde solange wiederholt, bis die über den Krystallen stehende Lauge nicht mehr stark gefärbt war. Schließlich wurde aus Eisessig krystallisiert.

Auf diese Weise konnten lange, goldig glänzende, bräunlich gelbe Krystalle erhalten werden, welche bei 216° schmolzen. Die Krystalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Mit Ammoniak entsteht eine rötlich gelbe Lösung, aus der sich die Substanz allmählich wieder ausscheidet. In kochender Alkalilauge löst sich die Substanz mit gelbroter Farbe, aus dieser Lösungen scheiden sich beim Erkalten rote Niederschläge aus und zwar amorph oder Natronlauge, krystallinisch aus Kalilauge. Bariumwasser färbt in der Kälte nur zu lösen gelb, beim Kochen entsteht eine rot gefärbte Lösung. Doch scheide sich aus ihr unter allmählicher Entfärbung rote Flocken aus.

Der Analyse nach ist die Substanz ein Monomethyläther eines Trioxymethylanthrachinones von der Formel $C_{18}H_{12}O_6$, nach Zeisels Methode wurde ein $O \cdot CH_3$ ermittelt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert er ein Acetylderivat (gelbe Nadeln) vom Schmelzp. 184 bis 185° .

Körper derselben Zusammensetzung sind von A. G. Perkin und Hummel aufgefunden worden in der Cay-Wurzel¹⁾ (Bd. I, 225), in der Rinde von *Morinda umbellata*²⁾ (Bd. I, 231) und in der Rinde von *Ventilago madraspatana*³⁾ (Rhamnaceae) (Bd. I, 237). Von den Verbindungen aus beiden erstgenannten Drogen unterscheidet sich der aus dem Morindahol dargestellte Methyläther ganz bestimmt. Mit dem Trioxymethylanthrachinon monomethyläther aus Ventilago hat er dagegen einige Eigenschaften gemein, so namentlich den Schmelzpunkt des Diacetylderivates. Nach Perkin und Hummel schmilzt die Diacetylverbindung bei 185 bis 186° , der Monomethyläther selbst bei 200° . Da, wie auch Perkin und Hummel hervorheben, die Reindarstellung der Substanzen aus *Ventilago madraspatana* ziemlich umständlich und mit Schwierigkeiten verknüpft war, ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der Schmelzpunkt infolge geringer Verunreinigung etwa herabgebildet wurde. Die Angabe von Perkin und Hummel, daß sich der Äther mit roter Farbe in Alkalien löst, spricht nicht gegen die Identität der beiden Substanzen. Bei nur ganz geringen Verunreinigungen löst der Äther sich in Alkalien in der Kälte statt mit gelber, mit roter Farbe.

¹⁾ A. G. Perkin u. Hummel, Journ. chem. soc. 63, 1160 — ²⁾ Dieselben, ibid. 65, 851 — ³⁾ Dieselben, ibid. 65, 940

Erwärmt man den Methyläther kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure auf 60°, so entsteht ein in gelbroten Nadeln vom Schmelzp 268° kry- stallisierender Körper, ein Trioxymethylanthrachinon.

Mloin und Mloemobine. Rheïn usw.

Von den neueren Untersuchungen über Mloe und die aus dieser Droge zu erhaltenden Verbindungen: Emobine, Mloinrot, Rheïn usw., seien folgende mitgeteilt¹⁾. (Bd. I, S. 219, 221 bis 225)

Darstellung der Emobine aus Mloe usw.

Tschirch und Pedersen²⁾ stellten aus dem Barboloïn des Handels und auch aus der Barbados- und Kap-Mloe selbst einen Körper dar, welcher in seiner Zusammensetzung und in vielen Eigenschaften mit dem Emobin übereinstimmt, und der deshalb von ihnen als Mloemobin (Schmelzp 216°) bezeichnet wurde. Sie beobachteten, daß Mloinlösungen, welche vollständig von Emobin befreit worden waren, nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft wieder die Emobinreaktion gaben. Es lag daher nahe, die Bildung von Emobin aus Mloin einer gelinden Oxydationswirkung zuzuschreiben. Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, lieferten kleine Mengen einer Substanz, deren Schmelzpunkt dem des Mloemobins nahe liegt und deren Eigenschaften und Spektralreaktionen mit denen des Mloemobins übereinstimmen.

Tschirch und Pedersen versuchten auch eine Spaltung des Mloins auszuführen. Sie behandelten zu diesem Zwecke eine 5proz. Lösung von Mloin in Alkohol mit Salzsäuregas. Indessen führten diese Arbeiten zu keinem Ergebnisse.

Rochleder und Czumpelitz³⁾ haben schon früher die Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Mloinlösungen studiert. Sie erzielten eine Spaltung des Mloins in Zucker und in einen gelben kristallisierbaren Körper, den Rochleder zuerst für Mloetin hielt, später aber als mit Kottlerin identisch bezeichnete.

Da die Beobachtung Rochleders durch die Versuche von Tschirch und Pedersen nicht bestätigt wurde, nahm Desterle⁴⁾ die Versuche mit einigen Modifikationen wieder auf.

Zu einer Lösung von 50 g Mloin, welches vorher durch Extraktion mit Äther vollständig von Emobin befreit worden war, in 1000 cm³ 96proz. Spiritus wurden 200 cm³ konzentrierte wässerige Salzsäure zugefügt, die Mischung erhitzte man 18 bis 24 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rück-

¹⁾ Eine vollständige Zusammenstellung der Literatur über diesen Gegenstand bringt Tschirch, Pharmazeut Post 1904, Nr 17 bis 19. — ²⁾ Tschirch und Pedersen, Archiv d Pharmazie 1898, S. 206. Pedersen, Inaugural-Dissertation, Bern 1898. — ³⁾ Rochleder und Czumpelitz, Jahrb d Chem 1863, S. 598. Chem Zentralbl. 1863, S. 606 und 1866, S. 29. Wien atab Ber 44 [2], 493, 47 [2], 119. — ⁴⁾ Desterle, Arch. f. Pharm 237 [2], 81, 699 (1899).

flußfähiger Aus der filtrierten Flüssigkeit schied sich nach tagelangem Stehen ein dunkelrotbrauner Bodensatz ab, nach längerem Stehen erhält man kristallinische Substanzen.

Unterwirft man diesen Körper nach dem Auswaschen mit Alkohol Wasser der Sublimation, so sublimiert unter teilweiser Verkohlung ein orange gefärbtes Produkt, das zum größten Teil aus ziemlich langen Nadeln besteht vom Schmelzpunkt 235 bis 237°. Der Körper löst sich ziemlich schwer in Äther und Spiritus; schüttelt man die ätherische Lösung mit wässrer Ammoniak, so erteilt sie diesem die prachtvoll fischrote Färbung, welche Tsd als für die Dymethylanthrachinone (wenigstens für die seither aus Pflanzen isolierten ¹⁾) charakteristisch bezeichnet und die unter dem Namen Bornträger Reaktion ²⁾ bekannt ist.

Zur Reinigung wird das scharf getrocknete Reaktionsprodukt mit siedendem Toluol extrahiert und die Toluollösung einige Minuten mit Blutkohle gebleicht. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Toluollösung feine, gelborange gefärbte Nadeln aus. Auch durch Extraktion des Rohproduktes mit Chloroform Aufnehmen des Chloroformextraktes mit siedendem Toluol und Entfärben mit Blutkohle gelangt man zu einem reinen Körper.

Die auf diese Weise gewonnene Substanz wurde mehrmals abwechselndweise aus Toluol und aus Eisessig umkristallisiert und zeigte nach dem Erkalten bei 120 bis 150° den Schmelzpunkt von 224°. Sie hatte die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_6$.

Diesem Verhalten entsprechend tritt denn auch keines der synthetischen Dymethylanthrachinone mit roter Farbe aus Äther in Ammoniak über. Monooxydymethylanthrachinon geht, da in Ammoniak unlöslich, überhaupt

¹⁾ Mit Rücksicht auf ihr Verhalten zur Bornträger'schen Reaktion ist durch neuerdings eine Reihe synthetisch dargestellter, der Sammlung v. Kostanecki in Wien entnommener Dymethylanthrachinone geprüft und festgestellt, daß sich diese anders als die aus den Pflanzen dargestellten (Chrysophanol, Emodin, Moranthin, Rhein) verhalten. Tschirch teilt darüber folgendes mit:

	Konzentrierte Schwefelsäure	Ammoniak
a) Monooxydymethylanthrachinon	gelbrod	unlöslich
b) Methylnanthrachinon (2,3,4-Dioxydymethylanthrachinon)	fischrot	braunrot
c) Dimethylnanthrachinon (1,2,4-Dioxydymethylanthrachinon)	himbeerrot	unlöslich
d) Methylantrachinon (1,10-Dioxydymethylanthrachinon)	fischrot mit einem Stich ins Gelbe	nach und nach violett
e) Methylantrachinon	rotbraun	stark violett

in diese über, und die Methylantragallole geben, wenn man ihre ätherischen Lösungen mit Ammoniak schüttelt, blaue Ammoniaklösungen. Die Spektren der blauen ammoniakalischen Lösungen des o- und p-Methylantragallols sind einander sehr ähnlich. Beim o-Methylantragallol z. B. sieht man drei Bänder, alle drei undeutlich begrenzt und verwischten Band I, ungefähr zwischen $\lambda = 0,640$ bis $\lambda = 0,680 \mu$ (also bei C Fraunhofer) durch einen Schatten mit Band II verbunden, das zwischen $\lambda = 0,570$ und $\lambda = 0,600 \mu$ (also bei D Fraunhofer) liegt und ein Band III ungefähr zwischen $\lambda = 460$ und $\lambda = 0,510 \mu$.

Extrahiert man das durch Einwirkung auf Aloin erhaltene Produkt am Rückflußkühler mit Chloroform, so bleibt ein schwarzvioletter Körper zurück, der einige Ähnlichkeit mit dem von Tschirch und Pedersen dargestellten Monigmin zeigt. Er löst sich leicht und fast vollständig in Alkalien mit rotbrauner Farbe und läßt sich aus diesen Lösungen durch Säuren in dunkelbraunen Flocken wieder ausfällen. Kocht man diesen schwarzen Körper mit alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Lauge kirschrot.

Zur Darstellung eines Acetylderivates kochte Desterle die gereinigte Substanz mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Stunde lang am Rückflußrohr. Das Reaktionsprodukt fällte er mit viel Wasser, und reinigte es durch Umkrystallisieren aus Eisessig mit Tierkohle.

Der Schmelzpunkt dieses bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 177 bis 178° . Er bildet hellgelbe Nadeln.

Die Analysen stimmten auf die Formel eines Diacetylderivates, $C_{16}H_8(C_2H_3O)_2O_6$.

Der Körper löst sich mit blaßgelber Farbe in heißem Spiritus und fast farblos in Äther. Schüttelt man die ätherische Lösung mit verdünntem Ammoniak so bleibt dieses anfänglich farblos, färbt sich aber rasch rot und die Färbung nimmt an Intensität fortwährend zu. In kaltem verdünnten Ammoniak ist das Acetylderivat fast unlöslich, beim Erhitzen nimmt das Ammoniak Rotfärbung an. Es ist sehr leicht löslich in heißem Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefroter Farbe.

Nach den Untersuchungen von Liebermann kommt die Formel $C_{16}H_{10}O_6$ dem Emodin, einem Trioxanthrachinon, zu und auch Tschirch und Pedersen haben für das aus der Aloe isolierte Aloeemodin die Formel $C_{16}H_{10}O_6$ aufgestellt.

Tschirch und Pedersen geben an, daß der Schmelzpunkt des Aloeemodins bei 216° liegt. Krystallisiert man aus Barbadosaloe dargestelltes Emodin aus Toluol mehrmals unter Zusatz von Tierkohle um, so steigt der Schmelzpunkt nach Desterle auf 223 bis 224° , die Farbe des Körpers ist dann gelborange.

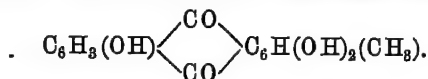
Um die Identität des mit Salzsäure erhaltenen Emodins mit dem Aloeemodin selbst zu zeigen, wurde letzteres acetyliert. Schmelzpunkt ($175,5^\circ$) und alle anderen Eigenschaften der Acetylverbindung stimmten vollkommen mit denen des oben beschriebenen Diacetylderivates überein. Ebenso ergab die von Tschirch ausgeführte spektralanalytische Untersuchung die volle Identität der beiden Emobine.

Kochleder hat den durch Einwirkung von Salzsäure auf Aloin stehenden Körper als identisch mit Rottlerin betrachtet. Rottlerin, das schon durch seine Farbe von dem Emodin unterschiedet, schmilzt bei 191–191,5° und das Diacetylrottlerin bei 130 bis 135°; es kann daher von der Identität von Rottlerin mit dem Körper, der durch Einwirkung von Essigsäure auf Aloin erhalten wurde, nicht die Rede sein.

Sowohl Kochleder als auch Rossmann beobachteten eine Zerspaltung beim Kochen des Aloins mit verdünnten Säuren. Die Richtigkeit dieser Beobachtung wurde vielfach bestritten und die Auffassung, daß Aloin glykstoffartige Natur besitze, fand zahlreiche Gegner.

Deesterle hat diese Untersuchungen wieder aufgenommen, doch gelang ihm nicht, in den nach seinem Verfahren der Abspaltung abfallenden alkohol-salzsäuren Mutterlaugen irgend einen Zucker aufzufinden.

Léger¹⁾ ist es gelungen, Barbaloin sowohl als Isobarbaloin mit Natriumsuperoxyd bei Wasserbadtemperatur zu Aloeemodin zu oxydieren. Die Richtigkeit dieser Tatsache wird übrigens von Fowett und Potter²⁾ bestritten. Léger faßt das Aloeemodin als Methylisoxhydroxyazin auf. Nach Deesterle gibt diese Verbindung, obgleich sie drei Hydroxyle enthält, nur ein Diacetyl-derivat. Léger hat infolgedessen das Tetrachloraloeemodin acetyliert, dabei ein Triacetylderivat erhalten. Demnach ist das Aloeemodin, drei Hydroxyle enthält, als Methylisoxhydroxyazin aufzufassen, wobei allerdings die Stellung der Substituenten noch nicht ganz sicher ist.

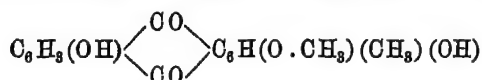


Erhitzen mit Zinkstaub führt die Substanz in einen Kohlenwasserstoff über, durch Chromsäure zu Anthrachinoncarbonsäure oxydiert wird. Er schmilzt bei 208,7°.

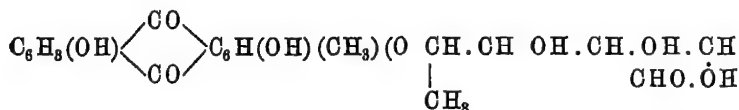
Sowohl Tetrachlorbarbaloin als Tetrachlorisobarbaloin werden durch Natriumsuperoxyd in dasselbe Tetrachlormethylisoxhydroxyazin, $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_5$ (übergeführt; es bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, orangefarbene Nadeln, welche, wasserhaltig, bei 228 bis 231° schmelzen, die Verbindung gibt ein Triacetylderivat (blaßgelbe Nadeln, Schmelzp. 270 bis 271°, aus Acetonchloroform umkristallisiert). Ebenso liefert das Tetrabrombarbaloin bei der Oxydation ein Methylisoxhydroxyazin, $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4$, vom Schmelzp. 264 bis 266°. Nataloin und Somonataloin liefern bei der Natriumsuperoxyd-Oxydation das gleiche Methylisoxhydroxyazin, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_5$. Es bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, blaß orangefarbene Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 238° liegt, es ist sublimierbar und löst sich in Alkalien mit orangegelber, in Schwefelsäure mit schön violetter Farbe. Bei der Zinkstaubreduktion wird dieser Körper zu einem in Blättchen mit grünlichem Reflex kristallisierenden Kohlenwasserstoff verwandelt, wahr-

¹⁾ Léger, *Compt. rend. acad. scienc.* 134, 1111 (1902) — ²⁾ Fowett und Potter, *Journ. chem. soc.* 1905, S. 881.

Erhitzen mit Salzsäure auf 170° ihn in Nataloemodin, $C_{15}H_{10}O_5$, verwandeln soll. Dieser letztere Körper bildet, aus Methylalkohol kristallisiert, dunkelorange rote Nadeln vom Schmelzp. 220,5°, Alkali löst mit violetter, Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Verbindung hat vielleicht die Formel:



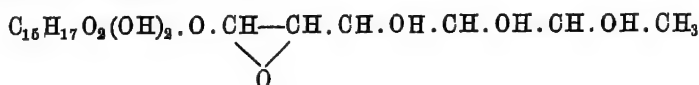
Bei der Oxydation der Moine mit Natriumsuperoxyd entstehen aber nach Léger¹⁾ neben Methylisoxanthysazin noch Ameisensäure und ein Zucker. Dieser letztere ist eine Methylaldopentose, Barbaloin und Isobarbaloin sind also wahrscheinlich aufzufassen als ein unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstandenes Kondensationsprodukt von Methylisoxanthysazin mit einer Methylaldopentose.



Die Formel des Barbaloins ist demnach $C_{21}H_{20}O_9$, die des Chlorbarbaloins $C_{21}H_{18}O_9Cl_4$ und die des Acetylchlorbarbaloins $C_{21}H_{11}O_9Cl_4(C_2H_3O)_6$.

Beim Barbaloin ist der Zuckerrest in der 1- oder 4-Stellung, beim Isobarbaloin wahrscheinlich in der Stellung 6 fixiert (vgl. auch Bd. II, S. 141).

Sowohl Barbaloin als Isobarbaloin erscheinen demnach als Isomere des Frangulins. Während aber dieses durch Säuren als wahres Glykosid gespalten werden kann, ist das mit jenen nicht der Fall, wie (siehe oben) Deesterle noch neuerdings zeigte. Die Konstitution des Frangulins ist demnach wohl die folgende



Die Moine sind optisch aktiv.

Barbaloin, in Essigester . .	p = 0,9416 — 0,9476,	$[\alpha]_D = - 10,4^\circ$
" " Wasser . .	p = 1,061,	$[\alpha]_D = + 21,4^\circ$
Isobarbaloin, in Essigäther	p = 0,9073,	$[\alpha]_D = - 19,4^\circ$
" " Wasser sehr schwach rechtsdrehend		
Nataloin, in Essigester . .	p = 0,5580,	$[\alpha]_D = - 107,7^\circ$
Somomentaloin, in Essigester	p = 0,5053,	$[\alpha]_D = - 112,6^\circ$

Deesterle hat ferner gezeigt, daß das Emodin aus der Aloe nicht identisch, sondern isomer ist mit dem aus der Frangularinde. Es ging dies

¹⁾ Léger, Compt. rend. acad. d. scienc. 134, 1584

aus einem genau durchgeführten Vergleiche der chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Körper hervor. Frangulaemodin ist identisch mit dem Emodin aus Habarber, Aloeemodin identisch mit dem Emodin aus Senna¹⁾.

Zur Darstellung des Emodins aus der Frangularinde zog Desterle diese kalt mit verdünntem Ammoniak aus und fällte den Auszug mit Salzsäure. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und Trocknen mit Spiritus extrahiert, die alkoholische Lösung einige Zeit mit Salzsäure erhitzt und hierauf mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde scharf getrocknet und mit heißem Toluol ausgezogen. Es bleibt dabei ein braunroter Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde, aus dem Toluol scheidet sich das Emodin in dunkelgefärbten Krusten ab. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Toluol unter Zusatz von Blutkohle wird das Emodin immer heller und kann schließlich aus Eisessig in ziemlich langen, seidenglänzenden Nadeln von rotoranger Farbe erhalten werden. Der Schmelzpunkt dieses Frangulaemodins liegt bei 250°.

Reinigt man das Aloeemodin durch abwechselungsweises Umkrystallisieren aus Toluol und aus Eisessig unter Zusatz von Blutkohle, so krystallisiert es in kleinen Nadelchen von gelboranger Farbe vom Schmelzp. 223 bis 224°. Aloeemodin aus dem Acetat dargestellt, zeigt ebenfalls die gelborange Farbe und schmilzt bei 222 bis 223°.

In verdünntem Ammoniak lösen sich die beiden Emobine mit roter Farbe mit Blausch, und zwar ist der Blausch bei der Lösung des Frangulaemodins besonders deutlich wahrzunehmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure bilden die beiden Emobine ebenfalls intensiv rot gefärbte Lösungen und auch hier zeigt die Lösung des Frangulaemodins einen deutlicher hervortretenden Blausch als die des Aloeemodins. Gießt man die kalt bereiteten Emodinschwefelsäurelösungen in Wasser, so erhält Frangulaemodin dem Wasser eine goldgelbe, Aloeemodin hingegen eine grüngelbe Färbung. Nach einiger Zeit scheiden sich in beiden Flüssigkeiten Flocken aus und die Flüssigkeit wird farblos.

Erhitzt man die tiefrot gefärbten Lösungen von Aloeemodin und von Frangulaemodin in verdünnter Kalilauge mit etwas Ammoniumpersulfat, so wird die Färbung immer heller, bis die Lösungen schließlich vollständig entfärbt sind.

Eine ammoniakalische Lösung des Emodins wird durch Ammoniumpersulfat unter den gleichen Umständen nicht entfärbt, sondern wird tieber.

Sehr leicht lassen sich die beiden Emobine auf folgende Weise voneinander unterscheiden.

Man erhitzt sie einige Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure. Bringt man nun mittels eines Glasstabes einige Tropfen dieser Schwefelsäuremischungen in Wasser und übersättigt mit Ammoniak, so entsteht bei Frangulaemodin eine kirschrote, bei Aloeemodin hingegen eine deutlich violette Färbung.

¹⁾ Desterle, Privatmitteilung.

Gießt man das Reaktionsprodukt von Aloeemodin und Schwefelsäure in Wasser, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich, namentlich wenn die freie Säure beinahe entfernt ist, in Wasser etwas löst. Erschöpft man den Niederschlag mit heißem Alkohol, so bleibt ein Rückstand, der sich in Ammoniak mit prachtvoll blauvioletter Farbe löst.

Durch Salzsäure werden aus dieser Lösung braune Flocken gefällt, die sich in Ammoniak wieder tief blauviolett lösen¹⁾.

Auch gegen Barytwasser zeigen die beiden Emodine verschiedenes Verhalten. Ubergießt man einige Kristalle von Frangulaemodin mit kaltem Barytwasser, so färben sich die Kristalle sofort dunkel, und die Flüssigkeit nimmt nach wenigen Sekunden eine intensiv kirschrote Färbung an. Behandelt man Kristalle von Aloeemodin in derselben Weise, so färben sich die Kristalle ebenfalls dunkel, die Flüssigkeit hingegen wird kaum rosa.

In ihren Derivaten zeigen die beiden Emodine ebenfalls einige Verschiedenheiten.

Das Acetylderivat des Aloeemodins ist schon oben beschrieben.

Kocht man Aloeemodin eine Stunde mit Propionsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure, so erhält man gelbe Nadeln vom Schmelzpt. 152 bis 153°.

Die Analysen lassen vorläufig keine Entscheidung zu zwischen den Formeln eines Mono-, Di- oder Tripropionylderivates.

¹⁾ Das spektralanalytische Verhalten dieser Lösung, sowie das der Lösungen, wie sie beim Übersättigen des Schwefelsäurereaktionsgemisches der beiden Emodine mit Ammoniak entstehen, wurde von Prof. Tschirch geprüft.

„Blauviolette ammoniakalische Lösung. Bei verdünnter Lösung erscheint ein schwach und undeutlich begrenztes Band zwischen $\lambda = 0,600$ und $0,550 \mu$, das sich mit steigender Schichtendicke gegen Blau hin verbreitert. Während bei geringer Schichtendicke das ganze Blau und Violett durchgelassen wird, tritt in dicker Schicht eine Abschwächung des Violetts hervor. In dieser Schichtendicke erscheint die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte rotviolett. Vergrößert man die Schichtendicke, so verbreitert sich das Band rechts von D durch einen breiten Randschatten gegen Blau hin und dieser Schatten legt sich allmählich neben das Blau. Dicke Schichten lassen daher nur rot durch.“

Aloeemodin mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, Reaktionsgemisch mit Ammoniak übersättigt.

„Bei mittlerer Schichtendicke, wo die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte leuchtend rot mit Stich ins Violette erscheint, findet man ein breites Absorptionsband, das zwischen $0,59$ und $0,49 \mu$ liegt, besonders gegen Blau hin mit verwischener Kante.“

Reaktionsgemisch von Frangulaemodin, mit Ammoniak übersättigt.

„Bei mittlerer Schichtendicke, wo die Flüssigkeit im durchfallenden Lichte orange erscheint, sieht man ein beiderseits undeutlich begrenztes Band zwischen $0,56$ und $0,47 \mu$. Das Band ist also gegenüber der von Aloeemodin herrührenden Flüssigkeit gegen Blau verschoben und es wird gelb durchgelassen, dagegen erscheint das Blau geschwächt. Die Lage dieses Bandes entspricht also ziemlich vollständig der Lage des Bandes, welches die rote ammoniakalische Lösung zeigt, die man bei der Wonneträgerischen Reaktion erhält.“

Behandelt man Frangulaemodin in gleicher Weise mit Propionsäureanhydrid, so entstehen Nadelchen von dunkel matschgelber Farbe und dem Schmelzp 121 bis 122°.

Schüttelt man unter Abkühlung eine Lösung von Aloeemodin in Natronlange mit Benzoylchlorid, so scheiden sich gelbe Massen aus. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wurde das Reaktionsprodukt durch wiederholtes Auflösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt, hierauf in Toluol gelöst und mit Petroläther gefällt und schließlich aus Essigäther umkristallisiert. Hellzitronegelbe Nadelchen, die, wie das Propionyl- und Acetylderivat des Aloeemodins, einen deutlichen Grünstrich erkennen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 235°.

Der Körper hat die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{O}_6$ eines Tribenzoylderivates.

Benzoyliert man Frangulaemodin auf dieselbe Weise, so erhält man bräunlich gelbe Nadelchen, die bei 225° schmelzen. Sie verhalten sich ähnlich wie das Benzoylaloemodin, d. h. sie lösen sich leicht in Chloroform und Toluol und lassen sich aus Chloroform durch Alkohol, aus Toluol durch Petroläther wieder ausscheiden.

Diese Verbindung ist aber ein Dibenzoylderivat.

Fällt man die gleichen Versuchsbedingungen ein, so führt die Acetylierung der beiden Emodine zu Produkten, die in ihren Eigenschaften eine Verschiedenheit nicht verkennen lassen. Auffallend ist es, daß die Farbe der Aloeemodinverbindungen stets einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt, was bei den Derivaten des Frangulaemodins nicht der Fall ist. Jedenfalls kann man mit Sicherheit annehmen, daß die beiden Emodine nicht identisch, sondern isomere Verbindungen der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ sind.

Einen neuen Weg zur Darstellung des Aloeemodins hat unlängst Desterle¹⁾ eingeschlagen.

Es gelang ihm, von der Aloetin säure ausgehend, zum Emodin zu kommen. Diese Säure entsteht aus Aloe bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure. Scheele nannte diese Produkte „Aloebitter“, Bracconnot „Aloesäure“ und Boutin „Polychromsäure“. Schund²⁾ zeigte später, daß dies keine einheitlichen Körper, sondern Gemische verschiedener Nitroderivate sind. Mulder³⁾ und dann Fink⁴⁾ haben daraus die Aloetin säure dargestellt.

Desterle ging von der Voraussetzung aus, daß die Aloetin säure vielleicht ein Nitroemodin ist, sie mußte also bequem aus Aloin, das nach der Auffassung von Léger ein Emodinglykosid ist, sich darstellen lassen. Aus dem Nitroemodin mußte man dann durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Wasserstoff Emodin erhalten.

Zur Darstellung der Aloetin säure wurde Aloin mit der $3\frac{1}{2}$ fachen

¹⁾ Desterle, Schweizer Wochenchr f Chem u Pharm 1906 — ²⁾ Schund, Ann d Chem u Pharm 39, 24 (1841) — ³⁾ Mulder, ibid. 72, 286 (1849) — ⁴⁾ Fink, ibid. 134, 286 (1865)

Menge konzentrierter Salpetersäure übergossen. Nach kurzer Zeit tritt eine jeftige Reaktion ein, unter Entwicklung roter Dämpfe. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade eingengt, zuletzt unter Zugabe einer neuen Menge konzentrierter Salpetersäure. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand krystallinisch, er wird mit Wasser versetzt und ausgewaschen. Das auf diese Weise dargestellte Produkt löst sich leicht in Kalilauge, enthält demnach keine bemerkenswerten Mengen von Chrysaminsäure und Pikrinsäure. Chrysaminsäure, die nach Liebermann und Giesel¹⁾ ein Tetranitrochrysozin ist, gibt ein in Wasser schwer lösliches Kaliumsalz. Die Substanz zeigt überhaupt die Eigenschaften der von Finckh beschriebenen Moetinsäure. Sie bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, das beim Liegen in der Luft rot anläuft und die Haut rot färbt. In kaltem Wasser löst sie sich etwas mit roter Farbe. Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Wasser,erner leicht in Äther, Chloroform, Alkohol, Toluol, Essigäther und kochendem Eisessig. Aus der Lösung in Essigäther wird sie durch Zusatz von Petroläther ausgeschieden. Die rohe Moetinsäure wurde in die 70- bis 80fache Menge einer 33proz. Kaliumsulphydratlösung eingetragen, in welcher sie sich unter Wärmeentwicklung mit roter Farbe auflöst. Zum Schlusse wurde die lau gewordene Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Reduktionsproduktes als gelatinöse Masse ab, sie wurde abfiltriert, mit Alkohol und nachher mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Aus der Lauge wurde durch Zusatz von Salzsäure ein weitere Menge Reduktionsprodukt, allerdings stark mit Schwefel vermischt, gewonnen. Nach dem Trocknen wurde der Schwefel durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff entfernt.

Die reduzierte Moetinsäure, für welche vorläufig die von Mulder²⁾ eingeführte Bezeichnung Hydroaloetinsäure beibehalten werden soll, bildet ein lauschwarzes amorphes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. In heißem Wasser und in siedendem Alkohol ist sie etwas löslich. Andere Lösungsmittel nehmen, löst bei anhaltendem Kochen, nichts oder nur wenig auf. Leicht löslich ist sie dagegen in Alkalien und kohlensauren Alkalien; die Farbe der Lösungen ist tief lau. Aus den heiß gesättigten Lösungen konnten jedoch keine Krystalle erhalten werden. Die Hydroaloetinsäure unterscheidet sich dadurch von dem hydrochrysamid, dem Reduktionsprodukt der Chrysaminsäure, welches sich schon aus der alkalischen Reduktionsflüssigkeit in Form kupferrot glänzender, lauschwarzer Nadeln ausscheidet. Auch das Verhalten gegen Schwefelsäure ist etwas verschieden. Sie löst sich zwar in konzentrierter Schwefelsäure, wie das hydrochrysamid mit braungelber Farbe, doch läßt sich durch Zusatz von Wasser das Sulfat nicht ausscheiden. Das hydrochrysamid dagegen krystallisiert, wie Liebermann und Giesel gezeigt haben, aus schwefelsaurer Lösung durch Wasserzusatz als Sulfat in langen, zitronengelben, seidenglanzenden Nadeln.

¹⁾ Liebermann und Giesel, Ann d. Chem u Pharm. 183, 184 (1876) — Mulder, ibid. 72, 288 (1849).

Farbstoffe der Anthracentreihe.

Der Ersatz der Amidogruppe in der Hydroaloetin säure wurde nach Hermann und Giesel ausgeführt. In die Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung salpetrige Säure eingeleitet, wurde in Alkohol eingetragen und die rote Lösung auf dem Wasserbade. Das ausgeschiedene Produkt wurde getrocknet und direkt der Acetylierung Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unterworfen. Das dunkelgefärbte Produkt wurde mit Benzol extrahiert und der abgedunstete Benzolauszug verdünnter Essigsäure unter Beigabe von Blutkohle wiederholt umkristallisiert. Der Körper bildet hellgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 176 bis 177°, Schmelzpunkte des Aloeemodinacetates.

Das Acetat wurde mit verdünnter Kalilauge verseift und das ausgeäuerte, feste Verseifungsprodukt zuerst aus Toluol und dann aus verdünnter Aue umkristallisiert. Es besaß den Schmelzpt. 223 bis 224°, darf dem als mit Aloeemodin identisch betrachtet werden. Auch in den Eigenschaften stimmt das Verseifungsprodukt mit dem Aloeemodin.

Da die Ausbeuten nach diesem Verfahren schlecht waren, wurde versucht, Alkohol suspendierte Aloetin säure unter Zusatz von Schwefelsäure mit Ammonitrit zu behandeln. Die Ausbeuten waren jedoch nicht besser, ebenso wurden sie es beim Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen in die alkoholschwefelsaure Suspension der Aloetin säure.

Reduktionsprodukte des Aloe- und Frangulaemodins.

D. A. Desterle beschäftigte sich bei seinen Untersuchungen über die ine auch mit deren Reduzierbarkeit, denn wie Liebermann¹⁾ bekanntlich zeigte, lassen sich die Anthrachinonfarbstoffe zu farblosen oder schwach gelben Lenkverbindungen reduzieren. Liebermann selbst hat auch schon Sophan säure²⁾ aus der Rhabarberwurzel (siehe diese) und Fessle arberemodin³⁾ reduziert.

Desterle⁴⁾ hat Aloe- sowohl als Frangulaemodin nach Liebermanns Methode behandelt.

Eine Lösung von Aloeemodin in Eisessig (2 g Emodin, 100 cm³ Eisessig) mit Zinngranalien (10 g) zum Sieden erhitzt und wiederholt mit kleinen, en konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß stets eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfand.

Nach drei bis vier Stunden war die anfänglich gelbrote Flüssigkeit hell- die Reduktion wurde daher unterbrochen und die heiß filtrierte Lösung mit Wasser gefällt. Der voluminöse hellgelbe Niederschlag wurde abgesaugt und waschen. Löst man den getrockneten Niederschlag in heißem Eisessig läßt die Lösung einige Zeit stehen, so scheiden sich in geringer Menge

¹⁾ Liebermann, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21, 435 (1888). Ann. d. Chem. 1 (1882). — ²⁾ Derselbe, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21, 436 (1888). d. Chem. 212, 42 (1882). — ³⁾ Fesse, Pharm. Journ. 1895, S. 325. — ⁴⁾ Desterle, Schweiz. Wochenchr. f. Chem. u. Pharm. 1900, Nr. 21.

kleine warzige Gebilde aus. Versetzt man die von diesen Abscheidungen abfiltrierte Eisessiglösung mit viel Wasser, so erhält man einen starken gelben Niederschlag.

Durch wiederholtes Auflösen der erwähnten warzigen Abscheidungen in Eisessig und Behandeln der Lösung mit Blutkohle erhält man schließlich glänzende Blättchen von hell grünlichgelber Farbe.

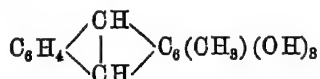
Die Ausbeute an diesem Körper ist sehr gering und die essigsauren Laugen färben sich nach kurzer Zeit dunkel.

Die Eigenschaften dieses kristallisierten Aloeemobin-Reduktionsproduktes sind folgende. Es ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiv grünlichgelber, beim Stehen smaragdgrün werdender Farbe, konzentrierte Kalilauge mit gelblicher, schwach grünlich fluoreszierender Farbe (Emobin löst sich rot) aus.

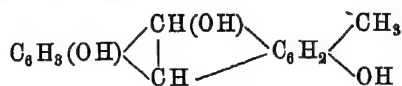
Ammoniak und Barytwasser lösen nicht. Der Schmelzpunkt des bei 120° getrockneten Körpers liegt zwischen 181 bis 187°, bei 180° färbt er sich dunkel.

Von allen möglichen Reduktionsprodukten stimmt die Analyse am besten auf die Formel $C_{15}H_{12}O_8$, so daß dem Körper vielleicht die Formel eines Di-oxymethylanthranols zukommt.



(Stellung der Hydroxyle unbekannt).

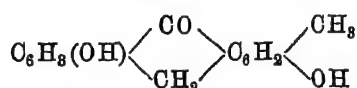
Ein Körper von gleicher prozentischer Zusammensetzung wurde von Liebermann¹⁾ im Chrysarobin aufgefunden. Bei der Sublimation des Chrysarobins erhielt er ein in gelben Blättchen kristallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_8$. Da zu einer gründlichen Untersuchung das Material nicht ausreichte, spricht Liebermann nur die Vermutung aus, daß dieser Körper vielleicht ein durch Spaltung des Chrysarobinmoleküles entstehendes Anthranol von der Konstitution



sein könnte.

Auch durch Reduktion der Rhabarberchrysophansäure mit Zinn und Salzsäure in Eisessig gelangte Liebermann²⁾ zu einem Produkte von der Zusammensetzung $C_{15}H_{12}O_8$, welches wahrscheinlich mit der durch Sublimation aus Chrysarobin erhaltenen Substanz identisch ist. Die Untersuchung dieses Körpers führte zu der Konstitution

¹⁾ Liebermann, Ann. d. Chem. 212, 41 (1882). — ²⁾ Derselbe, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 21, 436 (1888).



Als die Reduktion des Frangulaemobins auf dieselbe Weise vorgenommen wurde, konnte ein in siedendem Eisessig sehr schwer löslicher hellgelber Körper erhalten werden. Aus der Eisessiglösung scheiden sich bräunliche Kristalle ab, eine weitere Menge kann durch Abdestillieren eines Teiles des Lösungsmittels gewonnen werden.

In Benzol ist der neue Körper ziemlich schwer löslich, etwas leichter löst er sich in siedendem Toluol und scheidet sich daraus beim Erkalten in fast weißen Kristallen aus, die aber, wie auch das aus Eisessig kristallisierte Material, an der Luft allmählich etwas dunkler werden.

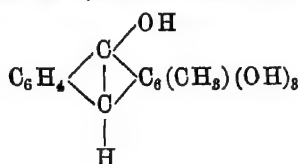
In Spiritus sind die Kristalle ziemlich leicht löslich, doch lassen sie sich aus diesem Lösungsmittel nicht umkristallisieren, da sich die Lösung bald dunkel färbt und dunkle Massen ausscheidet.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die Lösung zeigt schwache grüne Fluoreszenz und wird beim Erhitzen dunkel olivgrün.

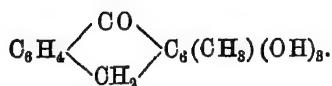
In Laugen, Ammoniak und in Barytwasser löst sich die Substanz mit gelber bis brauner Farbe.

Der Schmelzpunkt dieses Reduktionsproduktes ist nicht mit Sicherheit festzustellen, da es sich bei 230° so dunkel färbt, daß jede Beobachtung unmöglich wird.

Die Analyse dieser Verbindung stimmt auf die Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$, diese Zusammensetzung läßt zwei Konstitutionsformeln zu.



oder



Das Reduktionsprodukt scheint mit dem Hydranthron des Rhubarberemobins von Hesse identisch zu sein.

Das Verhalten des Moin's gegen Oxydationsmittel wurde schon öfters untersucht¹⁾ (vgl. oben die von Léger ausgeführte Oxydation mit Na_2O_2). Es entsteht hierbei das sogenannte Moinrot, das von Schär²⁾ für eine relativ lockere Moin-sauerstoffverbindung gehalten wurde, aus der spontan — rascher in der Wärme, langsamer in der Kälte — stabilere Oxydationsprodukte entstehen. Unter anderen bildet sich hier das „Mochrylin“, das auch

¹⁾ Klunge, Schweiz. Wochenchr f Pharm. 1882, S. 497, 1888, S. 2. Heuberger, ibid. 1899, S. 47. — ²⁾ Schär, Archiv d Pharm. 238, 42, 279 (1900)

n Desterle¹⁾ bei der Oxydation mit Chromsäure erhalten wurde (siehe unten).

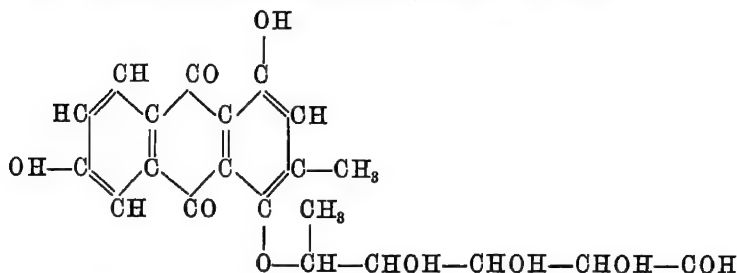
Léger²⁾ hat dann nachgewiesen, daß das Isobarbaloin durch Kupfersulfat Gegenwart von Chlornatrium bedeutend rascher oxydiert wird, als das Barbaloin, und er benutzte dieses Verhalten, um reines, von Isobarbaloin befreites Barbaloin darzustellen.

Die Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel auf Moins ist von Seel³⁾ untersucht worden. Durch Verwendung von Kaliumperfsulfat hat er, je nach der Menge des angewandten Perfsulfates, verschiedene Produkte erhalten. Durch verdünntes Perfsulfat entstand in fast quantitativer Ausbeute ein hellroter Körper, der einige Ähnlichkeit mit dem Moinsrot zeigte. Derselbe Körper wurde auch gebildet bei der elektrolytischen Oxydation des Moins in sehr verdünnter Schwefelsäure, sowie bei der Oxydation mittels Kaliumpercarbonat.

Mit Kaliumperfsulfat in der Wärme bekam Seel ein einheitliches Produkt, nach seinen Angaben wahrscheinlich ein hydriertes Methylnitroxythranthronoxyd. Durch Behandlung mit Caroscher Säure wird dieses Oxyd in ein Tetraoxymethylanthranthron übergeführt, das von Seel auch durch Oxydation des Moins selbst mit Caroscher Säure erhalten worden ist.

Léger versuchte Barbaloin und Isobarbaloin mittels Natriumsuperoxyd zu oxydieren. Er erhielt in beiden Fällen Moemodin (siehe oben).

Nach Léger ist das Moins ein Glykosid des Emobins.



(Die Stellung der Hydroxyle ist unsicher) Es wäre dann bei der Oxydation nur eine Spaltung eingetreten.

Desterle und Babel⁴⁾ haben die Versuche von Tilden⁵⁾ über die Oxydation des Moins wieder aufgenommen. Tilden benutzte zur Oxydation Moins Chromsäuregemisch und erhielt eine Substanz, das Moexanthin, die er die Zusammensetzung $C_{14}H_3(CH_2)(OH)_4O_2$, also die eines Tetramethylanthranthrons ermittelte.

Desterle⁶⁾ hat schon früher nach Tildens Methode das „Mochrysin“ erhalten, das dem Moemodin in vielen Beziehungen sehr ähnlich war. Die

¹⁾ Desterle, Archiv d. Pharm. 1899, S. 88 — ²⁾ Léger, Compt. rend., 55, Apothel.-Ztg. 1900, S. 3212. — ³⁾ Seel, Chem. Zentralbl. 1902, II, 1022 — ⁴⁾ Desterle und Babel, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 4, S. 329 — ⁵⁾ Tilden, Journ. chem. soc. 1877, S. 267 — ⁶⁾ Desterle, Jb. d. Pharm. 1898, S. 89.

von diesen Untersuchungen herrührenden Rückstände wurden nacheinander mit Chloroform, Toluol und Essigäther extrahiert. Der Rückstand, ein rotbraunes Pulver, wurde mit Pyridin längere Zeit erhitzt, ohne daß es gelang, eine vollständige Lösung zu erreichen. Aus der filtrierten Pyridinlösung schieden sich nach dem Erkalten kleine braune Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin etwas heller wurden, sie verhielten sich ähnlich wie das durch Drydation des Aloemobins dargestellte, nicht gereinigte Rhein

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat liefert der Körper ein Acetat, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 230 bis 235° lag. Die Verseifung ergab eine Substanz, die, aus Pyridin umkrystallisiert, kleine, bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzpt. 304 bis 305° bildete. Dieser Schmelzpunkt sowie der des Acetates machten es wahrscheinlich, daß hier ein unreines Rhein vorlag (Schmelzpt. des Rheins 314°, Acetat 247°). Bessere Resultate wurden wie folgt erzielt

Moin wurde nach den Angaben von Tilden durch Eintragen in eine 10proz. mit 10 Proz. Schwefelsäure verseifte, erwärmte Lösung von Kaliumbichromat oxydiert. Der bei dem Erkalten des Reaktionsgemisches sich abscheidende rotgelbe Niederschlag wurde mit Pyridin ausgekocht, die filtrierte Pyridinlösung erstarrte nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Die braungelben Krystalle wurden mit wenig Spiritus gewaschen, getrocknet und mit Chloroform solange ausgezogen, bis dieses nur noch schwach gefärbt wurde. Aus dem Chloroform schieden sich bei zunehmender Konzentration rotgelbe Krystallkrusten aus, die, sublimiert, den Schmelzpunkt 224° zeigten und zweifellos aus Alochrysin bestanden. Der mit Chloroform erschöpfte Rückstand bildete ein rotbraunes Pulver, welches mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert werden konnte. Das Acetat wurde wiederholt unter Zusatz von Blutkohle aus Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, welcher anfänglich bei 236° lag, stieg dadurch allmählich auf 245°, lag also dem des Rheins sehr nahe. Das Acetat vom Schmelzpt. 245° wurde sogleich mit verdünnter Kalilauge verseift, das Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin (kleine gelbe Nadeln) den Schmelzpt. 314°, dies ist genau der des Rheins. Auch die übrigen Eigenschaften stimmen ganz mit denen des Rheins überein. Es wird also bei der Drydation des Moins auch Rhein gebildet, nach Hesse ist dieser Körper ein Tetraoxymethylanthrachinon, nach Tschirch und Heuberger¹⁾ ein Methylenäther des Tetraoxanthrachinons

Desterle²⁾ hat auf ähnliche Weise, durch Drydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, Rhein aus Aloemodin dargestellt. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Pyridin und mehrfaches Waschen mit Alkohol gereinigt und schmolz bei 314°.

Auf diese Weise dargestelltes Rhein bildet sublimierbare kleine gelbe Nadeln, welche sich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform,

¹⁾ Tschirch u. Heuberger, Arch. d. Pharm. 1902, S. 613. — ²⁾ Desterle, Schweizer Wochenchr. f. Chem. u. Pharm. 1903, Nr. 50

Äther, Petroläther, Benzol und Toluol sehr schwer mit gelber Farbe lösen. Kochendes Wasser löst, indem es sich gelb färbt, nur Spuren Rhein, in pyridin-alkaligem Wasser dagegen ist es löslicher.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Rhein in roter Farbe, diese Lösung wird wie die des Emodins durch ein Rörchen Natriumnitrat allmählich gelb gefärbt. Erwärmt man die rote Lösung mit wenig Kaliumpersulfat, so färbt sie sich violett. Wird der Zusatz von Kaliumpersulfat erhöht und erhitzt man stärker, so erfolgt Entfärbung.

In verdünntem Ammoniak ist Rhein leichter löslich als Emodin, die rote Lösung besitzt einen Stich ins Violett und geht wie die des Emodins am Licht allmählich durch Violett in Blau über. Aus der roten ammoniakalischen Lösung scheiden Chlorbaryum und Chlorcalcium rotgefärbte Flocken aus, und die überbleibende Flüssigkeit wird farblos. Eine ammoniakalische Emodinlösung wird durch Chlorbaryum und Chlorcalcium ebenfalls rot gefärbt (der Niederschlag ist heller und erfolgt nicht so rasch), die Flüssigkeit bleibt aber rot gefärbt.

Auch in dem Verhalten der alkoholischen Lösung gegen Silbernitrat lassen sich Rhein und Aloeemodin voneinander unterscheiden. Silbernitrat erzeugt in einer alkoholischen Rheinlösung sofort einen gelben Niederschlag, eine Lösung von Emodin in Alkohol wird durch Silbernitrat kaum verändert.

In verdünnter Kalis- und Natronlauge ist Rhein mit roter Farbe löslich, ebenso in Soda- oder Pottaschelösung, Säuren scheiden es aus diesen alkalischen Lösungen als gelbe gallertige Masse aus.

Das Acetylderivat des Rheins wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert schmolz es bei 247 bis 248°. Es ist in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton und Essigsäure schwer löslich. Der Körper hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}_8$, woraus sich für das Rhein eine Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ableitet, während Eschirch und Feuberger $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$ beistimmen.

Rhein ist ein richtiger Farbstoff und färbt gebeizte und ungebeizte Wolle fast ebensogut an wie Chrysophansäure, die Färbungen sind noch reiner und klarer¹⁾.

In schwach schwefelsaurem Bade werden ungebeizte, mit Tonerde und Chrom gebeizte Wolle beinahe gleich rein zitronengelb gefärbt, die auf Chrom erzielte Nuance ist eine Spur dunkler oder grünlichiger. Zinn- und Eisenerze werden nur sehr unbedeutend gefärbt.

Es wäre schon aus diesem Grunde sehr wünschenswert, daß die Konstitution des Rheins aufgeklärt würde.

In einer späteren Abhandlung weist Desterle²⁾ darauf hin, daß das „Morantin“ von Tilden, wie auch das „Mochrysin“ (siehe oben) Gemische von Rhein und Aloeemodin sind, so daß die Namen Moranthin, Aloeanthin und Mochrysin aus der Literatur gestrichen werden können.

¹⁾ Die Ausfärbungen wurden von G. Rupe gemacht. Der Verf. verdankt der Freundlichkeit des Herrn Prof. Desterle in Bern eine Probe von reinem Rhein —
²⁾ Desterle, Schweiz Wochenchr. f. Chem. u. Pharm. 1905, Nr. 50

Zur Gehaltsbestimmung der Drymethylantrachinonndrogen hat Tsch ein genaues Verfahren ausgearbeitet. Handelt es sich um die Wertbestin des Aloe, so kann man dieser Droge durch Behandeln mit Methylalkohol Chloroform das unwirksame Harz entziehen, der Rückstand ist unreines In diesem selbst wird der Gehalt an Aloin gefunden nach der Schout schen Reaktion

Aloin gibt mit konzentrierter Boraxlösung eine gelbe Lösung, die schon kurzer Zeit eine intensive, grüne Fluoreszenz annimmt. Es ist nicht erforderlich wie Schouteten angibt, die Aloinlösung mit Borax zu sättigen. Aus dem der Fluoreszenz kann man nun mit ziemlicher Genauigkeit die Konzentration der Lösung, d. h. die Menge des gelösten Aloins, bestimmen.

In einer Uganda-Aloe (Cap-Aloe) wurden auf diese Weise 16 Proz. gefunden.

Um die Menge der Antrachinonderivate festzustellen, benutzt Tschirsch die Bildung von Chrysininsäure beim Erhitzen mit Salpetersäure.

Die Bildung der Chrysininsäure geht glatt vor sich, verläuft aber nicht quantitativ. Aus 1 g Aloin z. B. erhält man 0,2 g Chrysininsäure, daneben ein Oxalsäure und Pikrinsäure.

Zimmerhin kann man die Reaktion unter Berücksichtigung der eben angeführten Ausbeuten zur Schätzung des Gehaltes an Antrachinonderivaten und zum Nachweis der Natur der Begleiter des Aloins benutzen. Man verfährt folgendermaßen:

1 g Aloe wird in einer Porzellanschale mit 20 cm³ konzentrierter Salpetersäure übergossen und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Während des ersten heftigen Einwirkens wird die Schale mit einem Trichter bedeckt, um ein Spritzen der Salpetersäure zu vermeiden. Nach völliger Lösung der Aloe, und wenn die Entwicklung von NO₂ nachgelassen — d. h. etwa nach zwei Stunden — wird der Trichter entfernt, und die Lösung verdampft. Nachdem man abet 2 cm³ konzentrierte Salpetersäure hinzugefügt und erhitzt wieder zwei Stunden lang zeitweiligem Erhitzen der verdampften Salpetersäure und bringt schließlich zur Trockne. Auf den Rückstand gießt man Wasser. Darin ist die Chrysininsäure so lang löslich, als noch Pikrinsäure und Oxalsäure, die gleichzeitig entstehen, anwesend sind. Die über der ungelöst bleibenden Chrysininsäure stehende Flüssigkeit ist gelb. Gießt sie durch ein kleines Glaswollefilter und wäscht mit einigen Tropfen Wasser nach. Sobald die gelben Nebenprodukte vollständig ausgewaschen sind, färbt sich das nächste Tropfen des Wassers kirschrot. Nunmehr läßt man zunächst Wasser, dann etwas Ammoniak zugesetzt worden war, durch das Filter laufen. Ist auch die im Schälchen zurückgebliebene Chrysininsäure in ammoniakalischem Wasser auf. Die Lösungen werden vereinigt und mit Wasser zu einem Liter gefüllt. Diese Lösung ist kirschrot.

Um ihren Gehalt an Chrysininsäure zu bestimmen, vergleicht man sie metrisch (durch Verdünnen auf den gleichen Farbenton) mit einer mit Ammoniak gemachten Chrysininsäurelösung, die aus einer gewogenen Menge gereinigter Chrysininsäure hergestellt wurde. Angewandt wurde eine Lösung von 0,001 Liter, entsprechend der Menge Chrysininsäure, die 0,01 Aloin liefert.

Dieser 0,002 Chrysininsäure waren äquivalent

0,010 Aloin,
0,015 Cap-Aloe, weich,
0,020 Uganda-Aloe,
0,020 Barbados- und Suragao-Aloe,
0,030 Socotra-Aloe

1) Tschirsch, Pharmaz. Post 1904, Nr. 17 bis 19

Auf Moin berechnet, sind demnach Chrysaminsäure liefernde Substanzen enthalten in der

Cap-Moe, weich	75 Proz
Uganda-Moe	50 "
Barbados-Moe	50 "
Curacao-Moe	50 "
Socotra-Moe	83 "

Was nun die Uganda-Moe betrifft, so wurde darin, wie oben gezeigt, mit Hülfe der Schouteten'schen Reaktion 16 Proz. Moin gefunden. Da nun der Harzanteil der Moe mit Salpetersäure keine Chrysaminsäure liefert, so ist in der Uganda-Moe enthalten.

16 Proz. Moin,

84 " andere, Chrysaminsäure liefernde Substanzen,

80 " andere, in Chloroformmethylalkohol lösliche, nicht Chrysaminsäure liefernde Substanzen,

20 " Harz.

Damit ist der Beweis erbracht, daß etwa die Hälfte der das Moin in der Moe begleitenden, in Chloroformmethylalkohol löslichen Substanzen ebenfalls Derivate des Anthrachinones sind.

(Über die Färbeeigenschaften der Moe, Chrysaminsäure usw. vgl. Bd. I, S. 224 bis 225.)

XII. Indigo.

Über eine neue, Indigo liefernde Pflanze.

In Sierra Leone und im westlichen Sudan benutzen die Eingeborenen eine von ihnen „Gara“ genannte Pflanze zum Färben. Es ist eine Papilionacee, *Lonchocarpus cyanescens*, eine 10 bis 40 Fuß lange holzige Kletterpflanze, ihre Blätter bilden das Farbmateriale. Andere Spezies des Genus *Lonchocarpus* werden von den Indianern Südamerikas zum Vergiften oder zum Betäuben der Fische benutzt. In Sierra Leone werden die jungen Blätter der Pflanze, zusammen mit einigen älteren gesammelt, grob zerstoßen und an der Sonne getrocknet. In dieser Form kommt das Produkt als „Gara“ auf den Markt. In Westsudan werden, nachdem alle starren Blätter entfernt worden sind, die jungen Knospen und Blätter gesammelt, zu kugelförmigen Ballen zusammengedrückt und an der Sonne getrocknet. Da der Farbstoff hauptsächlich in den jungen Blättern und Knospen enthalten ist, so ist das Produkt aus dem Westsudan wertvoller als das von Sierra Leone.

A. G. Perkin¹⁾ gelang es zu zeigen, daß der Farbstoff der Gara Indigotin ist.

Die getrockneten Blätter eines Produktes aus Sierra Leone wurden zuerst so lange mit kochendem Wasser ausgezogen, bis dieses braunschwarz gefärbt war, dann wurde der Rückstand mit einer alkalischen Hydrosulfidlösung sechs Stunden bei 60° behandelt. Durch die gelbe Lösung wurde Luft geleitet, der blaue Niederschlag wurde nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser aus Nitrobenzol umkristallisiert und analysiert. Der Farbstoff erwies sich als reines Indigotin.

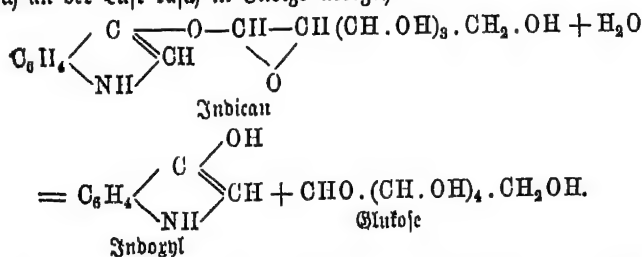
¹⁾ A. G. Perkin, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1907, Vol. XXVI.

Ein quantitativer Versuch zeigte, daß aus 250 g Gara 1,65 g reiner Indigo erhalten werden konnten, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß in der Pflanze selbst mehr Farbstoff enthalten ist. Was die Aufbereitung des Farbmateriales im Westindien betrifft, so ist es sehr interessant, daß sie gerade so geschieht, wie sie früher in Europa mit Waid (*Isatis tinctoria*) gemacht wurde. Noch heute werden in der einzigen Fabrik Europas, in welcher noch Waidfarbstoff hergestellt wird, in Parson Drove bei Wisbech (Cambridgeshire, England) die zerkleinerten Blätter der *Isatis tinctoria* zu Ballen geformt und an der Luft getrocknet.

Zum Färben wird die Gara zuerst 12 Stunden in Wasser aufgeweicht, dann wird das Wasser entfernt, und die Gara während drei Tagen in einem bedeckten Gefäße der Gärung überlassen. Darauf wird eine Klüpe angefügt, die der bei uns früher (und wohl jetzt noch da und dort) gebräuchlichen Pottascheklüpe sehr ähnlich ist oder auch mehr oder weniger unserer alten Waidklüpe. Es wird nämlich Pottasche und eine Abkochung von *Morinda citrifolia* zugesetzt. Diese Pflanze nimmt hier die Stelle des Krapps in unserer Pottascheklüpe ein, denn sie bildet unter dem Namen „Soranji“ einen in Indien viel angewandten Farbstoff. Sie enthält das Glykosid (Morindin) eines Trioxymethylanthrachinones, des Morindones (Bd. I, S. 229, Bd. II, S. 119). Während des Tages bleibt die Klüpe offen und der Sonne ausgesetzt, des Nachts ist sie bedeckt. Die Klüpe geht während neun Tagen und wird drei- oder viermal täglich umgerührt, dann ist sie zum Färben zu benutzen. Dazu werden die Stoffe in die Klüpe hineingetaucht, einige Zeit darin umgedreht und dann an der Luft getrocknet. Dies wird so oft als nötig wiederholt.

Indican.

Es hat bekanntlich längere Zeit gebraucht, bis man darüber Klarheit hatte, in welcher Form Indigotin in der Pflanze vorhanden sei (Bd. I, S. 252, 253). Nachdem Schund¹⁾ in *Isatis tinctoria* und *Polygonum tinctorium* das Glykosid Indican entdeckt hatte (er hielt es für ein Glykosid des Indigotins mit einem Zucker, Indigoglucin), zeigten Marchlewski und Rabcliffe²⁾, daß Indican ein Glukoseglykosid des Indoxyls ist und bei der Hydrolyse in die beiden Bestandteile gespalten wird, wobei Indoxyl natürlich an der Luft rasch in Indigo übergeht.



¹⁾ Schund, Phil. Mag. IV, 10, 74 (1855), 15, 127 (1856). — ²⁾ Marchlewski und Rabcliffe, Journ. chem. soc. Ind. 17, 484 (1898).

Hazewinkel¹⁾ hat kurze Zeit darauf diesen Befund bestätigt. Gleichzeitig gelang es Hougwerff und ter Meulen²⁾ dies Glykosid aus *Indigofera leptostachya* und *Polygonum tinctorium* in kristallisierter Form zu erhalten, aus Wasser umkristallisiert besaß es die Formel:



In dem Waid (*Isatis tinctoria*) will Beijerinck³⁾ als Stammsubstanz des Indigotins nicht Indican, sondern ein neues Glykosid, das Isatan aufgefunden haben; im Gegensatz zum Indican wird das Isatan schon durch schwache Alkalien gespalten. Es wird ferner durch ein besonderes Waidenzym gespalten, durch die „Isatase“, welche aber Indican nicht zerlegen kann, andererseits wird auch Isatan nicht durch das gewöhnliche Indigoferment gespalten.

Bergthell⁴⁾ gibt an, daß es ihm nicht möglich gewesen sei, Indican nach dem Verfahren von Hougwerff und ter Meulen in kristallisierter Form zu erhalten.

Die Frage nach der Natur des Indicans ist nun endgültig gelöst worden durch eine Untersuchung von A. G. Perkin und Bloxam⁵⁾. Sie benutzten zur Reindarstellung der Verbindung ein neues Verfahren, indem sie die Indigopflanze mit Aceton auszogen. (Hougwerff und ter Meulen brauchten zur Extraktion warmes Wasser.)

Zuerst verwandten sie dazu die getrockneten Blätter der *Indigofera sumatrana*, welche etwa 3,31 Proz. Indigotin lieferte, die Blätter wurden während sieben Tagen unter häufigem Umschlitteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton behandelt (auf 1000 g Blätter 4 Liter Aceton). Die grüne Acetonlösung wurde im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auf 150 cm eingedunstet, auf Zusatz von Ligroin schied sich eine visköse, gelbbraune Masse ab. Sie wurde in Wasser aufgelöst, zur Entfernung suspendierter Teilchen mit Äther ausgefällt, der letztere wurde sodann durch Verdunsten im Vakuum entfernt.

Nun wurde von einer kleinen Menge einer teerigen Masse abfiltriert und dann zur Neutralisation der vorhandenen Pflanzensäuren mit 10 cm $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge versetzt. Man brachte jetzt die Lösung in einen Vakuumexsikkator, nach wenigen Stunden begannen schon die Indicankristalle sich auszuscheiden. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 16,40 g, aus der Mutterlauge konnten noch 6,41 g erhalten werden. Aus den einmal ausgezogenen Blättern war es möglich, durch weitere zwei Acetonextraktionen noch im ganzen 6,8 g Glykosid zu gewinnen. Die Gesamtausbeute beträgt also 31,66 g aus einem Kilo Blätter.

¹⁾ Hazewinkel, Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam 2, 512 (1900). — ²⁾ Hougwerff und ter Meulen, ibid. 2, 250 (1900). Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas 19, 166 (1900). — ³⁾ Beijerinck, Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam 3, 101 (1900). — ⁴⁾ Bergthell, Journ. chem. soc. 85, 877 (1904). — ⁵⁾ A. G. Perkin und Bloxam, ibid. 91, 1715 (1907). Eine sehr interessante Zusammenstellung der in den Jahren 1905 bis 1907 im chemischen Laboratorium in Leeds ausgeführten Untersuchungen über die Chemie des natürlichen Indigos findet man in dem „Report to the Government of India containing an account of the research work on Indigo performed in the University of Leeds 1905—1907“.

Verschiedene nicht zu vermeidende Fehlerquellen (siehe die Originalarbeit) brachten es mit sich, daß die mögliche Ausbeute nicht größer wurde.

Zur Reinigung wurde das Indican aus Wasser umkristallisiert (1 g wurde in 4 ccm heißen Wassers gelöst). Es bildet dann weiße, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 57 bis 58° liegt. Hougwerff und ter Meulen gaben den Schmelzpunkt 51° an, doch zeigte es sich, daß bei wiederholtem Umkristallisieren ihres Produktes der Schmelzpunkt ebenfalls auf den von Perkin und Bloxam gefundenen gebracht werden konnte. Wie Hougwerff und ter Meulen angaben, wird bei der Elektrolyse einer Indicanlösung an der Anode Indigotin gebildet.

Entgegen den Angaben von Hougwerff und ter Meulen, nach welchen Indican beim Trocknen über Schwefelsäure wasserfrei wird und dann bei 100 bis 101° schmilzt, fanden Perkin und Bloxam, daß beim Trocknen *in vacuo* über Schwefelsäure 2½ Mol. H₂O verloren gehen, während der Rest beim Erwärmen auf 110°, besser beim kurzen Erwärmen auf 160° entweicht. Das auf solche Weise wasserfrei gemachte Indican schmilzt bei 175 bis 176°. Vakuumgetrocknetes Indican nimmt beim Stehen an der Luft fast das ganze verlorene Kristallwasser wieder auf. Da das Umkristallisieren des Indicans aus Wasser verlustreich ist, so verfährt man besser folgendermaßen. Das rohe Kristallwasserhaltige Glykosid wird in drei Teilen kochenden Alkohols aufgenommen, und die filtrierte Lösung heiß mit kochendem Benzol bis zur Trübung versetzt. (Teilt sich die Lösung in zwei Schichten, so setzt man etwas mehr Alkohol dazu.) Man beschleunigt die Kristallisation durch Abkühlen. Die mit Benzol gewaschenen Kristalle schmelzen genau bei 176° und sind nur schwach rosa gefärbt. Umkristallisieren mit Tierkohle gibt ein blendend weißes Produkt. Die Ausbeute beträgt 70 Proz., in der Mutterlauge befindet sich noch mehr, man kann diesen Rest durch Destillation des Lösungsmittels gewinnen. Es werden auf diese Weise die letzten Spuren von Indigotin entfernt.

Das so erhaltene wasserfreie Indican ist in Alkohol etwas schwerer löslich als das wasserhaltige, ebenso in Aceton. Die Analysen stimmen genau auf die Formel: C₂₄H₁₇O₆N.

Es ist zweifellos, daß im Indigo nur ein Glykosid von der Zusammensetzung des Indicans vorhanden ist, und daß deshalb die Angaben von Schundt, es gäbe zwei Indicane A und B, aus der Literatur zu streichen sind.

Da sich, wie Baeyer¹⁾ gezeigt hat, Indoxyl mit Isatin zu Indirubin verbindet, so haben schon Hagewinkel²⁾ und ebenso Beijerinck³⁾ diese Reaktion zum Nachweis des Indoxyls bei der Indicanspaltung benutzt. Beijerinck meinte, daß eine quantitative Indicanbestimmung auf diese Weise möglich sei, und Orchardson, Wood und Bloxam⁴⁾ haben tatsächlich nach diesem Verfahren eine quantitative Bestimmung des in der Pflanze enthaltenen Indigos ausgearbeitet. Perkin und Bloxam haben diese Angaben bestätigt.

¹⁾ Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1745 (1881), 16, 2204 (1883) —

²⁾ Hagewinkel, l. c. — ³⁾ Beijerinck, Proc. Royal Academy of Sciences, Amsterdam 1899. — ⁴⁾ Orchardson, Wood und Bloxam, Journ. soc. chem. indust. 26, 4 (1907).

Die Methode der Analyse mit Persulfat, zuerst von Rawson mitgeteilt, und von Orchardson, Wood und Bloxam¹⁾ modifiziert, ebenso von Bergtheil²⁾ gab in den Händen von Gaunt, Thomas und Bloxam keine theoretisch richtigen Zahlen. Hazewinkel gibt an, daß saure Oxydationsmittel Indican in Indigo verwandeln.

Wie Perkin und Bloxam gefunden haben, erhält man sehr gute Resultate, wenn man Indican in Eisessig löst, Nitrosodimethylanilin als Oxydationsmittel dazu gibt und dann einen Tropfen Salzsäure. Die Lösung erwärmt sich und es scheiden sich glänzende Blättchen von Indigotin ab. Die erste Methode zur Indigobestimmung dürfte die von Bloxam³⁾ ausgearbeitete sein. Der Indigo wird mit rauchender Schwefelsäure in das Tetrasulfonat umwandelt, dieses wird durch Kaliumacetat quantitativ als Kaliumsalz gefällt, als Salz wird in wässriger Lösung mit Permanganat titriert.

Indogylbraun.

Schund und Römer⁴⁾ haben schon gezeigt, daß aus Indican beim Behandeln mit Säuren in vacuo ein Produkt entsteht, welches bei der Oxydation einen Indigo liefert, und A. G. Perkin⁵⁾ fand, daß dasselbe Produkt entsteht, wenn der wässrige Auszug der Indigoblätter mit Säuren bei Abwesenheit von Luft gekocht wird. Das klare Filtrat von dieser Substanz enthielt kein Indogyl.

Als 4,06 g Indican mit 100 ccm Wasser und 3 ccm Schwefelsäure unter Luftabschluß 1½ Stunden gekocht wurden, bildete sich ein braunes harziges Produkt neben etwas Indigotin und Indol. Das braune Produkt wog 0,815 g. Beim Auskochen mit Alkohol blieb eine kleine Menge (0,08 g) unlöslich zurück, es war Indigotin und eine Spur einer in Pyridin löslichen Substanz. Aus der etwas eingeblühten alkoholischen Lösung fiel Äther 0,65 g einer amorphen, braunen Substanz, aus dem Filtrate wurden noch 0,25 g erhalten. Das Produkt, das fast die gleiche Zusammensetzung hatte, wie das oben beschriebene Indigobraun, war nur wenig in Alkohol löslich. Das Vorkommen von Indigobraun im Indigo läßt jedenfalls von einer bei der Fabrikation vor sich gehenden sekundären Reaktion her.

Der Zucker des Indicans.

Die bei der Einwirkung von Säuren auf Indican entstehende klare Lösung des Filtrats vom Indicanbraun) enthält, wie durch Darstellung des Osazones erwiesen wurde, Glukose. Die Angaben von Hazewinkel über den Indicanzucker sind also richtig.

Indican aus Indigofera arrecta

Die als Java- oder Natalpflanze bekannte *Indigofera arrecta* enthält mehr Glykosiid, als die gewöhnlichen Indigoarten. Dies war in Java

¹⁾ Orchardson, Wood und Bloxam, l. c. — ²⁾ Bergtheil, Journ. soc. chim. industr. 1906, p. 734. — ³⁾ Siehe den oben erwähnten Report. — ⁴⁾ Schund und Römer, l. c. — ⁵⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 91, 295 (1907).

schon lange bekannt, jetzt wird die Pflanze, wenn auch etwas spät, in den indischen Indigopflanzungen angebaut.

Die Extraktion des Indicans aus *Indigofera arrecta* wurde von A. G. Perkin und Blooram ebenso vorgenommen, wie in dem oben erwähnten Falle nach der Acetonmethode. Doch ging die Sache hier nicht immer so leicht, denn als die nach dem Ausfällen der Verunreinigungen mit Äther erhaltene klare wässrige Lösung ins Vakuum gestellt wurde, bildeten sich keine Krystalle. Der viskose Rückstand wurde in diesem Falle in Methylalkohol aufgelöst, die Lösung mit Äther versetzt, wodurch eine farblose Verunreinigung gefällt wurde, davon dekantierte man ab und ließ im Vakuum verdunsten. Den Rückstand krystallisierte man aus Wasser um. Das auf solche Weise gewonnene Indican hatte genau dieselben Eigenschaften, wie das früher beschriebene.

Daß das Indican aus der *Indigofera arrecta* nicht so leicht krystallisiert, wie das aus den früher beschriebenen Indigosorten, rührt nach Perkin und Blooram davon her, daß sich hier noch ein zweiter löslicher, die Krystallisation hindernder Körper vorfindet. Es gelang, diese Substanz zu isolieren, indem aus der wässrigen Lösung das Indican durch Extraktion in einem kontinuierlichen Apparate vollständig entfernt wurde, die wässrige Lösung wurde darauf zur Trockne verdunstet, und der Rückstand aus Methylalkoholäther umkrystallisiert.

Der Körper bildet leicht in Wasser und in Alkohol lösliche farblose Prismen vom Schmelzp. 185 bis 187°.

Er hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und ist vielleicht eine Modifikation der Quercitolsäure.

Ein Oxydationsprodukt des Indigotins.

Schon Sommaruga¹⁾ und später Blooram²⁾ haben gezeigt, daß sowohl gereinigter natürlicher als auch reiner synthetischer Indigo sich unter vermindertem Drucke unzersezt sublimieren lassen.

Wie A. G. Perkin³⁾ gefunden hat, geben aber reines Indigotin und die Handelsorten bei der Sublimation unter beschränktem Luftzutritt eine kleine Menge eines gelben Sublimates. Es krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 258 bis 259° und ist in Alkohol sehr wenig löslich. Es kann ohne Zersetzung destilliert werden.

Da es Perkin bisher nicht gelungen ist, eine größere Menge des neuen Körpers zu erhalten, so konnte er vorläufig nur folgendes feststellen.

Die Verbindung scheint die Formel $C_{15}H_8O_2N_2$ zu haben. Sie ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel, wird aber durch kochende Kalilauge zu Anthranilsäure gespalten. In kochendem Eisessig mit Jodwasserstoff behandelt, entsteht ein unbeständiges Hydrojodid, das durch Wasser in die Komponenten zerlegt wird.

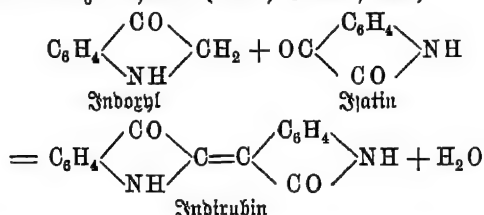
Mit Zinn und Salzsäure erhält man ein Reduktionsprodukt $C_{15}H_{12}ON_2$, krystallinische farblose Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 193°, durch Oxydation

¹⁾ Sommaruga, Ann. d. Chem. 195, 305 (1879). — ²⁾ Blooram, Journ. chem. soc. 87, 982 (1905). — ³⁾ A. G. Perkin, Proc. chem. soc. 22, 198 (1906).

kann dieses in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt werden. Bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoff entsteht ein in gelben Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzp. 200 bis 203°, ebenfalls zurückoxydierbar.

Isatin.

Bei der Untersuchung von Indigosorten, welche reich an Indirubin sind, hat A. G. Perkin¹⁾ auch Isatin aufgefunden. Der Indigo wurde mit Soda ausgezogen, und die Lösung nach der Neutralisation mit Äther ausgeschüttelt, dabei wurde neben Kämpferol in sehr kleiner Menge eine aus Benzol in orangefarbenen Nadeln kristallisierende Substanz erhalten, die bei 200° schmolz. Es war Isatin, das die Thiophenreaktion gab. Dieser interessante Befund zeigt, daß die Bildung des Indirubins während der technischen Darstellung des Indigos der bekannten Synthese von Baeyer²⁾ folgt. Baeyer gelang es 1881 durch Verfeinern einer alkoholischen Lösung von Isatin und Indoxyl mit Natriumkarbonat Indirubin zu erhalten (Bd. I, S. 257, 261)

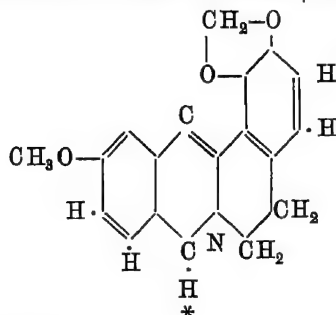


Es scheint, daß Indirubin sich leicht bildet, wenn der Extrakt der fermentierten Pflanze bei Gegenwart schwacher Alkalien oxydiert wird, dabei vereinigt sich im Sinne obiger Gleichung Isatin mit Indoxyl.

XIII. Berberin.

Die Feinzerzeit von H. W. Perkin jun.¹⁾ für den Farbstoff der Berberideen aufgestellte Konstitutionsformel (Bd. I, S. 241, 251) hat infolge neuerer Untersuchungen eine Veränderung erfahren.

Nach Perkin ist Berberin eine tertiäre Base von der Formel

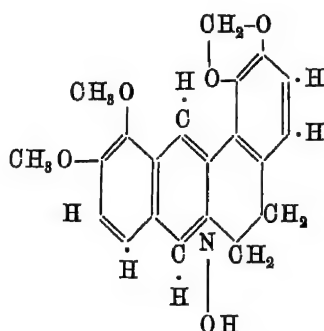


¹⁾ A. G. Perkin, Proc chem soc 23, 30 (1907) — ²⁾ v Baeyer, Ber d deutsch. chem Ges 14, 1754 (1881), 17, 976 (1884) — ³⁾ H. W. Perkin jun., Journ chem. soc 55, 88 (1889), 57, 991 (1890).

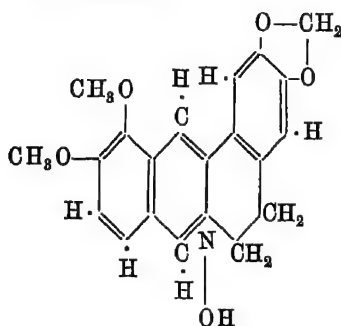
J. Gadamer¹⁾ ist indessen zu der Ansicht gelangt, daß dem Berberin diese Formel nicht zukommen kann. Erstens ist Berberin optisch inaktiv, das Perkin'sche Formelbild besitzt aber ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (mit einem * bezeichnet).

Ferner ist das bisher als das reine Berberin betrachtete, nach dem Verfahren von Gaze²⁾ (Bd I, S. 242) aus Acetonberberin dargestellte Präparat nicht die freie Base, sondern ihr Chlorhydrat $C_{20}H_{17}O_4N.HCl + 2H_2O$).

Versetzt man nach Gadamer saures Berberinsulfat mit der zur Bindung der Schwefelsäure nötigen Menge Baryumhydroxyd, so erhält man eine stark alkalische, braunrote wässrige Lösung. Darin ist die freie Berberinbase, $C_{20}H_{19}O_3N$, enthalten, das Berberiniumhydroxyd. Dies ist eine quaternäre Base

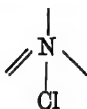


Freund⁴⁾ verändert die Gadamer'sche Formel in sofern etwas, als wegen der nahen Beziehungen des Berberins zum Hydrastin die Stellung der Methylenoxygruppe im vierten Ring verlegt werden muß. Die genaue Berberiniumoxydformel wäre also:



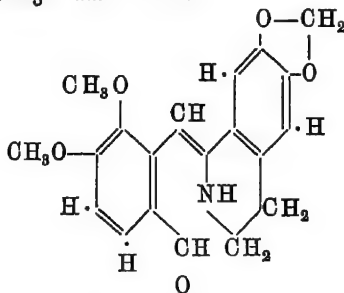
Im Berberinchlorhydrat findet sich dann die salzbildende Gruppe:

¹⁾ Gadamer, Chemiker-Zeitung 1902, S. 291. — ²⁾ Gaze, Archiv f. Pharm. 228, 607. — ³⁾ Gordin und Merell, ibid 239, 628. — ⁴⁾ Freund und Beck, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4675 (1904)



Verberin hat wie das ihm sehr nahe stehende Hydrastinin und das Cotarnin den Charakter einer sog „Pseudoammoniumbase“. Versetzt man die braunrote Lösung der freien Verberinbase mit überschüssiger Natronlauge, so entsteht ein hellgelb gefärbter Niederschlag, er löst sich leicht in Äther oder Benzol mit hellgelber Farbe, und aus der ätherischen Lösung kristallisiert nach kurzer Zeit ein citronengelber Körper. Er schmilzt bei 144°, ist wenig alkalisch und ist in Wasser unlöslich, erst nach längerer Verwitterung damit oder beim Erwärmen verwandelt er sich, unter intensiver Gelbbraunfärbung, in das Verberiniumoxyd.

Diese Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}O_5N$, sie hat die Eigenschaften eines Aldehydes, weswegen sie von Cadamer Verberinal genannt wurde. Verberinal entsteht aus dem Verberiniumhydroxyd durch Öffnung des zweiten Ringes am N-Atom

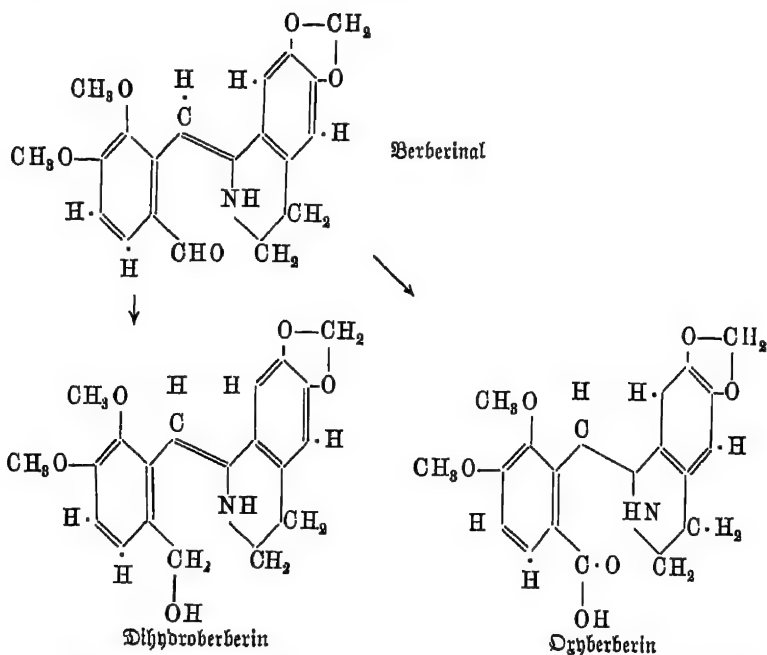


Verberinal

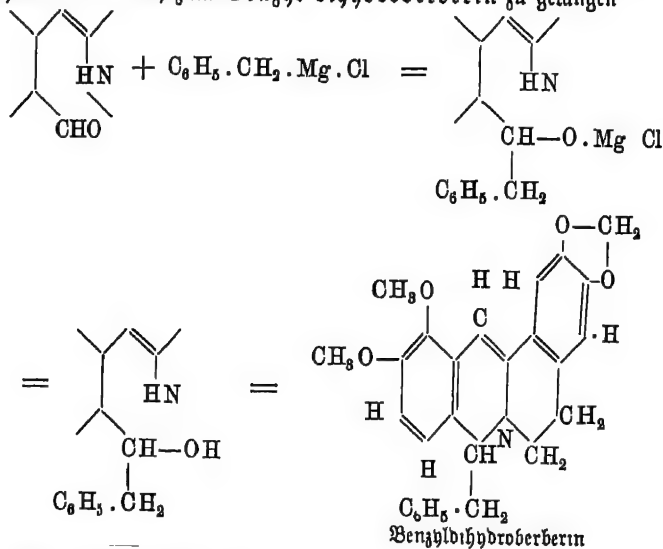
Obgleich das Verberinal, wegen seiner großen Neigung in das Hydroxyd überzugehen, nicht zu einer Säure oxydiert werden konnte, so ließ sich seine Aldehydnatur doch auf folgendem Wege beweisen. Erwärmt man Verberinal mit 30proz. Natronlauge auf dem Wasserbade, so verhält es sich gerade so wie ein aromatischer Aldehyd, das heißt, es entsteht daraus ein Alkohol und eine Säure. Es schmilzt und wird wieder fest, beim Behandeln mit Schwefelsäure geht Dihydroverberinsulfat in Lösung, Dryverberin bleibt zurück. Letzteres ist schon von F. W. Perkin¹⁾ bei der Oxydation von Verberin in kleiner Menge erhalten worden (Vd. I, S. 246).

Dihydroverberin, $C_{20}H_{21}O_5N$, ist eine neue Verbindung, ein Alkohol mit der Gruppe CH_2OH . Es kristallisiert (aus Äther) in gelben Kristallen vom Schmelzp. 162 bis 164°, das Hydrochlorid ist dem des Verberins ähnlich, nur leichter löslich. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Ammoniak als äußerst fein verteilter, in Äther leicht löslicher Niederschlag abgeschieden. Die freie Base wird leicht, schon durch den Luftsaurestoff, zu Verberin oxydiert. Die Alkalispaltung verläuft folgendermaßen

¹⁾ F. W. Perkin, Journ. chem. soc. 57, 991 (1890)

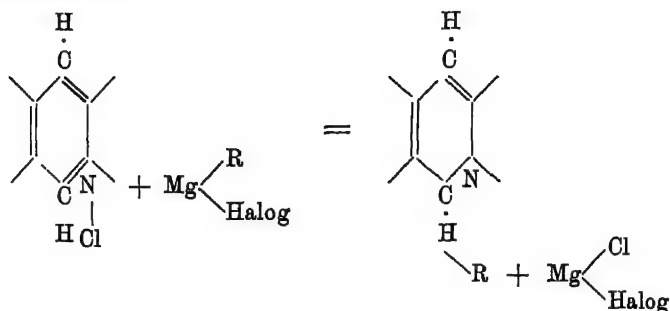


Die Aldehydnatur des Berberinals konnte ferner von Freund und Bed¹⁾ dadurch bewiesen werden, daß es ihnen gelang, mit Hilfe der Grignardschen Reaktion Benzylmagnesiumchlorid anzulagern und so zu einem Derivate des Dihydroberberins, zum Benzyl-dihydroberberin zu gelangen



¹⁾ Freund und Bed, l. c.

So wurde das Benzylbiihydroberberin dargestellt, citronengelbe, rhombische Täfelchen, Schmelzp. 161 bis 162°. Derivate des Dihydroberberins entstehen übrigens auch sehr glatt direkt aus Berberinsalzen mit Magnesiumalkylhalogeniden nach Grignards Verfahren, vermutlich lagert sich die Magnesiumverbindung an die Doppelbindung zwischen Stickstoff und α -Kohlenstoff an:



Ausgehend vom Berberinchinid und Chlorhydrat wurden von Freund und Bedt dargestellt:

Benzylbiihydroberberin (siehe oben).

Methylbiihydroberberin, gelbe Kristalle (aus Alkohol), Schmelzp 134 bis 135°.

Phenylbiihydroberberin, bräunlichgelbe, glänzende, zugespitzte Täfelchen (aus Alkohol und Eisessig mit Ammoniak), Schmelzp. 195°.

Tetrahydroberberin.

E. Schmidt¹⁾ hat gefunden, daß Canadin, die Base aus der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, durch Behandlung mit Jod in alkoholischer Lösung in Berberin übergeht, Berberin selbst wird durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das mit Canadin isomere Tetrahydroberberin verwandelt. $C_{20}H_{21}NO_4$ (Bd I, S. 244)

Gadamer²⁾ gelang es nun zu zeigen, daß diese Isomerie eine physikalische ist, denn Tetrahydroberberin, das optisch inaktiv ist, ist nichts anderes als die racemische Form der optisch aktiven Canadine. Die Spaltung, des Tetrahydroberberins, die allerdings keine quantitative war, sondern im Maximum 25 Proz. erreichte, wurde vermittels *o*-Bromcamphersulfosäure ausgeführt.

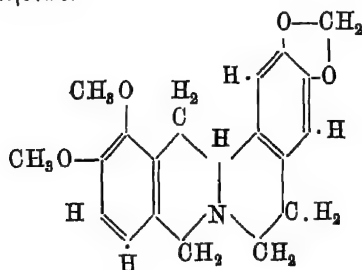
Während für das natürliche Canadin folgende physikalischen Konstanten gefunden worden waren Schmelzp 132 bis 133°, $[\alpha]_D^{20} = -298,05^\circ$ 0,2517 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform), wurden für die Spaltungsprodukte des Tetrahydroberberins gefunden

¹⁾ E. Schmidt, Beilsteins Handbuch d. organ. Chem., 3. Aufl., 3, 798 (1897). — ²⁾ Gadamer, Arch. d. Pharm. 239, 648 (1901) Chem. Centralbl. 902, I, 265

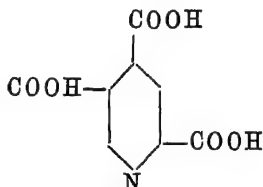
l-Base. Schmelzp. 132 bis 133°, $[\alpha]_D^{20} = -298,2^\circ$ (0,2520 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform).

d-Base. Schmelzp. 139 bis 140°, $[\alpha]_D^{20} = +297,43^\circ$ (0,2537 g gelöst in 24,9446 ccm Chloroform).

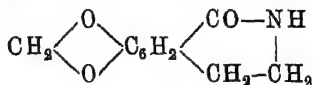
Diese Spaltung des Tetrahydroberberins in o- und d-Canabin steht in Übereinstimmung mit der von Perkin¹⁾ für das Tetrahydroberberin aufgestellten Konstitutionsformel



Von J. J. Dobbie und A. Lander²⁾ wird auf die Beziehungen zwischen Corydalin und Berberin hingewiesen. Behandelt man Berberin ebenso, wie dies mit Corydalin zur Gewinnung der Corydinsäure³⁾ geschah, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 1:20), indem man es damit auf dem Wasserbade erwärmt, und dampft dann ein, so wird eine Säure, $C_{18}H_{11}NO_8$, vom Schmelzp. 285° erhalten, die Berberidinsäure. Sie ist in ihren Eigenschaften der Corydinsäure sehr ähnlich. Die Säure ist zweibasisch, und da sie keine Methoxylgruppen mehr enthält, ist sie durch Zerstörung desjenigen Ringes, welcher diese Gruppen enthält, gebildet worden. Oxidation mit $KMnO_4$ liefert die von Weidel⁴⁾ sowohl als von Ahrens⁵⁾ aufgefundenen Berberonsäure (Bd. I, S. 244)

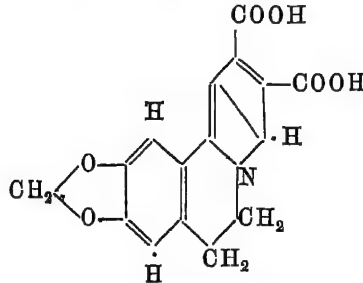


und das von Perkin⁶⁾ entdeckte ω -Amidoäthylpiperonylcarbon säureanhydrid (Bd. I, S. 246)



¹⁾ Perkin, l. c. — ²⁾ Dobbie und Lander, Proc. chem. soc. 17, 255. Centralbl. 1902, I, S. 358 — ³⁾ Dieselben, Journ. chem. soc. 71, 657 (1897) Centralbl. 1897, II, S. 193, 313. — ⁴⁾ Weidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 410 (1879) — ⁵⁾ Ahrens, ibid. 29, 2996 (1896). — ⁶⁾ G. W. Perkin, Journ. chem. soc. 57, 991 (1890)

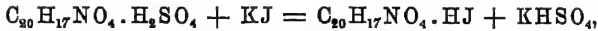
Berberidinsäure bildet, aus Wasser umkristallisiert, gelblich braune prismatische Krystalle, Schmelzp. 285° unter Zersetzung (schwärzen sich bei 235°). Sie ist sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther und in Chloroform. Saures Silber Salz (aus der wässerigen Lösung mit AgNO_3), $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N} \cdot \text{Ag}$, gelbbraune Nadeln. Die Säure hat vielleicht die Konstitution 1)



Quantitative Bestimmung des Berberins.

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Berberins in Pflanzen sind von F. W. Gordin²⁾ ausgearbeitet worden.

Die erste Methode beruht darauf, daß beim Fällen einer wässerigen Lösung von saurem Berberinsulfat mit überschüssigem Jodkalium ein farbloses Filtrat erhalten wird, indem für jedes Molekül Berberin ein Molekül einer einbasigen Säure frei wird



Letztere wird durch Titration bestimmt. Andere Berberinsalze müssen erst durch Versetzen der alkoholischen Lösung mit H_2SO_4 in das saure Sulfat verwandelt werden.

Die zweite Methode gründet sich auf die Beobachtung, daß Berberin aus neutralen oder nur schwach sauren, sehr verdünnten wässerigen Lösungen durch übersättigte Jodkaliumlösung quantitativ ausgefällt wird und sich dadurch von fast allen, das Alkaloid in der Pflanze begleitenden Körpern trennen läßt. Das schwer lösliche Berberinhydrojodid kann quantitativ in das unlösliche Berberinaceton übergeführt werden.

Gordin hat besonders die zweite Methode zur quantitativen Berberinbestimmung genau ausgearbeitet, es werden 5 bis 20 g der zu untersuchenden pulverisierten Pflanze mit heißem Alkohol extrahiert, der nach dem Verdampfen des Alkohols hinterbleibende Rückstand wird in 20 bis 40 g Wasser gelöst, filtriert und mit Jodkalium geprüft. Der Nachweis gelingt noch mit einer Lösung, die nur 0,01 Proz Berberin enthält.

Mit Hilfe dieser Prüfungsmethode wurde Berberin in *Berberis vulgaris* und *aquifolia*, in *Hydrastis canadensis*, *Xanthorrhiza aquifolia* (neu) und in *Coptis trifolia* aufgefunden. Dagegen ist der Farbstoff nicht enthalten, entgegen den Literaturangaben, in *Pareira brava*, *Menispermum canadense*, *Cocculus palmatus*, sowie in *Jeffersonia diphylla*.

Schlatterbeck³⁾ hat im Stachelmohn, *Argemone mexicana*, Berberin nachgewiesen.

¹⁾ Eine Revision dieser nicht sehr wahrscheinlichen Formel wäre wünschenswert.

— ²⁾ Gordin, Arch. d. Pharm. 239, 638, 240, 146 (1901) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 227, 822. — ³⁾ Schlatterbeck, Journ. amer. chem. soc. 24, 238 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1171

XIV. Ellagsäure.

Die Ellagsäure wurde zuerst von Chevreuil¹⁾ in den Galläpfeln aufgefunden und von Braconnot²⁾ näher untersucht. Pelouze³⁾ analysierte sie und stellte fest, daß sie die Zusammensetzung $C_7H_4O_4$ habe. Merklein und Wöhler⁴⁾ fanden jedoch $C_{14}H_6O_8$. Sie nannten die Säure Benzoarsäure, weil sie sie in den Benzoaren, gewissen Darmsekretionen wilder, perstischer Ziegen vorgefunden. Mit großer Wahrscheinlichkeit vermutete Wöhler⁵⁾ ihre Gegenwart in den Beuteln von *Castoreum canadense*.

In großer Verbreitung findet sich Ellagsäure im Pflanzenreiche als Begleiterin von Gerbstoffen, zu welchen sie in naher Beziehung steht, und aus denen sie sekundär entstanden zu sein scheint. Die Eichenrinde⁶⁾, die Stammrinde von *Abies excelsa*⁷⁾, *Caesalpinia coriaria*⁸⁾ (südamerikanischer Strauch), die Dividivischoten, die Myrobolanen⁹⁾, die Granatwurzelrinde¹⁰⁾, das Holz von *Quebracho colorado*¹¹⁾, die Blätter von *Arctostaphylos Uva Ursi*, von *Haematoxylon Campeachianum* und von *Coriaria myrtifolia*¹²⁾ enthalten Ellagsäure in wechselnden Mengen. Ellagsäure bzw. Ellagengerbsäure ist in Gerbstoffen enthalten, die aus Samen und Früchten gewonnen werden und die von Verbindungen der Quercetinreihe frei sind, so findet sie sich namentlich vor in den Eichen von *Quercus Aegilops*, in den Samenhüllen von *Caesalpinia coriaria*, in den unreifen Früchten von *Terminalia Chebula*, in den Samenhüllen von *Caesalpinia brevifolia*¹³⁾. Ihr Vorkommen im Tierreich findet wohl darin seine Erklärung, daß die Tiere, bei denen Benzoarbildung stattfindet, sich von gerbstoffhaltigen Pflanzen ernähren, deren Gerbstoffgehalt sich bei der Verdauung in Ellagsäure verwandelt. Dank ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien entzieht sich letztere der Verdauung.

Je nach dem Ausgangsmaterial ist die Darstellung der Säure verschieden.

Darstellung aus Benzoaren¹⁴⁾.

Die Benzoaren, von der Kernmasse befreit, werden sehr fein zerrieben, das Pulver wird in einem luftdicht schließenden und ganz anzufüllenden Apparat mit einer mäßig starken Lösung von Kalihydrat übergossen und damit bis zur Auflösung bewegt. Die Kalimenge muß man so treffen, daß sich weder ellagsaures Kalium unaufgelöst absetzt, noch ein zu großer Kaliumüberschuß bleibt. Auch darf man weder Wärme anwenden, noch die Lösung zu lange stehen lassen, weil in beiden Fällen die Ellagsäure durch das überschüssige Alkali eine Veränderung zu erleiden scheint, und die Ausbeute nachher viel geringer aus-

¹⁾ Chevreuil, Ann. Chim. Phys. (2) 9, 329 — ²⁾ Braconnot, ibid 9, 187. — ³⁾ Pelouze, ibid. 54, 356 — ⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 55, 129 (1845) — ⁵⁾ Ibid 67, 361 (1848). — ⁶⁾ Etti, Monatsb. d. Chem. 1, 226 (1880) — ⁷⁾ Strohmeyer, ibid. 2, 539 (1881). — ⁸⁾ Löwe, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 14, 40 — ⁹⁾ Aus Indien kommende Früchte aus der Gattung *Terminalia* — ¹⁰⁾ Rembold, Ann. Chem. Pharm. 143, 288 (1867) — ¹¹⁾ Bertin und Gannel, Journ. chem. soc. 69, 1807 (1896) — ¹²⁾ Bertin, ibid 77, 424 (1900) — ¹³⁾ Derselbe, ibid. 71, 1187 (1897) — ¹⁴⁾ Merklein und Wöhler, l. c.

fällt. Besonders muß man dafür sorgen, daß in dem Gefäße möglichst wenig Luft bleibe. Die Lösung hat eine safrangelbe Farbe. Sie wird durch Abheben vom Bodensatz getrennt, durch Einleiten von Kohlenensäure wird das neutrale Kaliumsalz gefällt. Dieses bildet einen dicken, anfangs fast weißen, nachher laß grünlichgrau werdenden Niederschlag, den man abfiltriert, ohne ihn umzurühren, einige Male mit kaltem Wasser auswäscht und zwischen Löschpapier auspreßt. Die ablaufende Flüssigkeit hat eine gelb- oder grünlichbraune Farbe. Sie enthält noch etwas Ellagsäure, die man sogleich, ehe sie durch Luft zerstört wird, mit Salzsäure ausfällt und in das Kaliumsalz verwandelt. Das gefällte Kaliumsalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt und mit Salzsäure die Ellagsäure ausgefällt.

Darstellung aus Eichenrinde ¹⁾

Die gröblich zerkleinerte Eichenrinde wird bei 40 bis 50° getrocknet, gemulvert und mit verdünntem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Diese Lösung wird mit Äther und Essigäther ausgeschüttelt, der ätherische Extrakt abgezogen und verdunstet. Der alkoholhaltige Rückstand setzt einen weißlichgelben krystallinischen Niederschlag von Ellagsäure ab. In ganz analoger Weise isoliert man sie aus der Rinde von *Abies exoelsa* ²⁾.

Darstellung aus Dividivischoten ³⁾.

Die zerkleinerten Schoten werden kalt wiederholt mit Weingeist erschöpft, die dunkle Lösung wird durch Filanell geschlagen und darauf der Weingeist destilliert. Der sirupdicke Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung rührt sich unter Abscheidung eines braunen Körpers, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wird, er besteht aus Ellagsäure. Obgleich in Alkohol an und für sich unlöslich, kann die Ellagsäure in diesem Falle doch damit ausgezogen werden.

Löwe erhielt aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung der Säure aus Dividivi abfielen, eine Gallusgerbsäure, $C_{14}H_{10}O_{10}$, Ellagengerbsäure, die in Lösung beim Erhitzen auf 108 bis 110° im geschlossenen Rohre in Ellagsäure übergeht. Diese Gerbsäure ist verschieden von der gewöhnlichen, welche unter diesen Bedingungen keine Spur von Ellagsäure bildet.

Auf dieser Tatsache fußend, dampfen Barth und Goldschmidt ⁴⁾ die nach Löwe dargestellte wässrige Lösung ab und nehmen den hinterbliebenen Sirup mit kochendem Wasser auf. Es trennen sich hierbei große Mengen ziemlich reiner Ellagsäure ab, die mit Alkohol gewaschen werden. Aus 30 kg Dividivischoten erhielten sie 255 g der Säure aus der alkoholischen und nahezu kg aus der wässrigen Lösung.

Nimmt man die Schoten direkt mit Wasser auf, und verfährt man nach dieser Arbeitsweise, so kann man sogar die Alkoholbehandlung umgehen

¹⁾ Etli, l. c. — ²⁾ Strohmeyer, l. c. — ³⁾ Löwe, l. c. — ⁴⁾ Barth und Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 846 (1878)

Die Darstellung der Ellagsäure ist Gegenstand eines Patentes¹⁾ geworden, nach welchem die chemische Fabrik Dr. A. Heinemann gerbstoffhaltige Materialien zunächst mit siedendem Wasser auszieht, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und den Rückstand, der jetzt freie Ellagsäure enthält, mit Natrium behandelt. Das Natriumsalz wird hierauf mit Salmiak in das unlösliche Ammoniumsalz verwandelt, dieses mit Wasser gewaschen und mit Mineralsäure die freie Säure abgeschieden.

Nach einem anderen Patente derselben Firma²⁾ werden gerbstoffhaltige Rohstoffe (Dividivi, Algarobilla) zunächst mit siedendem Wasser extrahiert, der wässrige Extrakt wird auf die Dichte von 1,2 eingekocht. Hierbei geht alle Ellagsäure aus dem amorphen in den in Wasser unlöslichen kristallinischen Zustand über und scheidet sich in dieser Form vollständig ab.

Später zeigte sich (Zusatzpatent), daß ein anhaltendes Kochen des wässrigen Extraktes genügt, um die Überführung in den kristallinischen Zustand zu bewirken.

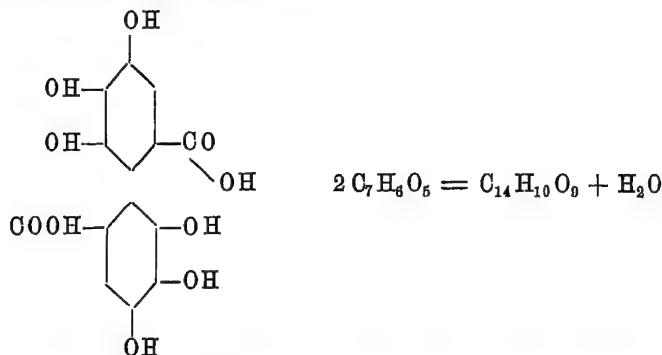
Bildungsweisen der Ellagsäure.

Ellagsäure bildet sich leicht beim Schimmeln von Galläpfeln³⁾. Wird eine Gerbsäurelösung mit Galläpfelaufguß behandelt und einige Zeit sich selbst überlassen, so bilden sich beträchtliche Mengen Ellagsäure.

Pyrogallolgerbstoffe pflegen auf der Oberfläche des Lebers die sogenannte „Blume“ niederzuschlagen. Diese besteht nach Nierenstein⁴⁾ im wesentlichen aus Ellagsäure. Diese Bildung auf dem Leber ist entweder durch Synthese aus Gallussäureestern oder durch Zerfall von im Gerbstoff präformierten Ellagsäureglykosiden zu erklären.

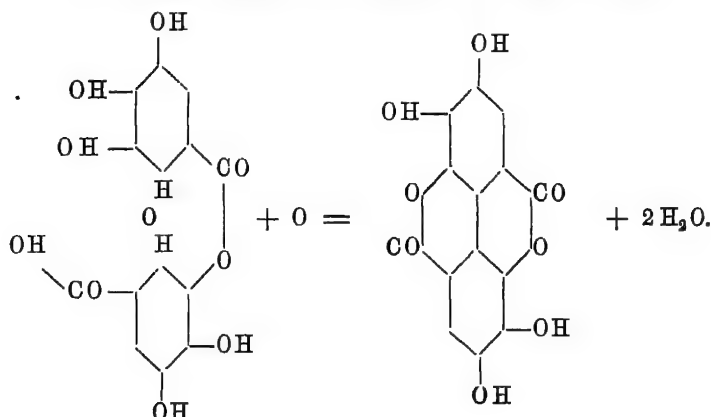
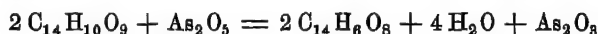
Aus Gallussäure und Arseniksäure⁵⁾.

Kocht man Gallussäurelösung mit Arseniksäure, so bewirkt letztere, ohne dabei reduziert zu werden, eine Verkettung von zwei Molekülen Gallussäure. Hierbei entsteht Digallussäure



¹⁾ D. R. P. Nr. 133458 vom 11. Sept. 1901 — ²⁾ D. R. P. Nr. 137033 u. 137034 vom 13. Nov. 1901 — ³⁾ Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1533 (1879) — ⁴⁾ Nierenstein, Kollegium 1905, S. 21. — ⁵⁾ Vbwe, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 603.

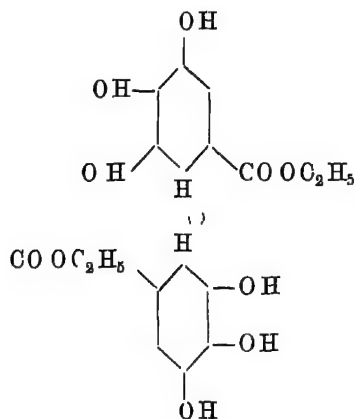
Wird die Masse eingetrocknet und mehrere Stunden auf 160° erhitzt, so wird Digaussäure unter Reduktion der Arseniksäure in Ellagsäure übergeführt.



Aus Gallussäureester mit Natriumcarbonat¹⁾

Erwärmt man Gallussäureester mit etwas überschüssiger Natriumcarbonatlösung, so bildet sich leicht Ellagsäure, und zwar scheidet sie sich als saures Natriumsalz aus, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$

Diese Bildungsweise, welche unter Austritt von Alkohol und Wasser unter Aufnahme von Sauerstoff stattfindet, wird begünstigt durch einen kräftigen Luftstrom²⁾



Diese Methode kann als bequeme Darstellungsweise der Ellagsäure empfohlen werden.

¹⁾ Ernst u Zwenger, Ann Chem Pharm 159, 82 (1871) — ²⁾ Kostanecki, Privatmitteilung

Durch Einwirkung von Natriumbicarbonat auf Gallussäureester entsteht in der Kälte zunächst keine dem Natriumsalz der Ellagsäure entsprechende Verbindung, wohl aber beim längeren Stehen oder beim Erhitzen. Besonders leicht entsteht mit Kaliumcarbonat ellagsaures Kalium als gelber kristallinischer Niederschlag. Auch mit Ammoniak liefert der Äther bei Luftzutritt ellagsaures Ammonium, das als grünlichgelbes, in Ammoniak kaum lösliches Pulver sich niederschlägt. Dieser Ausscheidung geht eine schöne Rotfärbung der Lösung voran.

Nach Perzig und Marianne v. Bronned¹⁾ wurde die beste Ausbeute — 50 Proz. des Esters — auf folgende Art erzielt. Auf je 10 g des Esters werden 25 ccm Ammoniak und 175 ccm Wasser angewendet, es tritt zuerst Lösung ein, dann aber scheidet sich sehr bald (nach 10 bis 15 Minuten) beim Einleiten von Luft ellagsaures Ammonium aus. Nach zweitägigem Durchleiten von Luft war es nach dem Abfiltrieren des Niederschlages in der Regel nicht mehr möglich, eine Ausscheidung hervorzurufen.

Ellagsäure entsteht auch bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Tannin. Es wurden 100 g Tannin angewendet auf 250 ccm Ammoniak und 1750 ccm Wasser, die Bildung der Ellagsäure ging ziemlich glatt vor sich. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und es konnten etwa 20 Proz. des angewandten Tannins an Ellagsäure gewonnen werden. Dieser Versuch ist in vieler Beziehung interessant, ganz besonders aber deshalb, weil dadurch das Vorkommen der Ellagsäure in der Natur eine Erklärung findet.

Aus Tannin (bzw. Gallussäure) mit Jod²⁾

Tannin (bzw. Gallussäure) verwandelt sich bei Gegenwart von Jod nur äußerst träge in Ellagsäure. Grießmayer erwärmte 60 g metallisches Jod und 60 g Gerbsäure in 800 ccm Wasser in einer geschlossenen Flasche unter Schütteln bei 92°. Nach vier bis sechs Tagen entstand ein schwarzer, kristallinischer Niederschlag. Um eine gute Ausbeute zu erzielen, mußte die Behandlung auf fünf bis sechs Wochen ausgedehnt werden.

Aus Gallussäure und Kaliumpersulfat

Vertin und Kierenstein³⁾ behandeln eine Lösung von 10 g Gallussäure in 100 ccm siedendem Eisessig mit 5 ccm Schwefelsäure und fügen allmählich 10 g feingepulvertes Kaliumpersulfat hinzu. Es erfolgt eine heftige Reaktion. Aus der klaren Lösung, welche rasch eine braune Farbe annimmt, scheiden sich allmählich kleine, prismatische Nadeln ab. Nachdem das Sieden sich gemäßig hat, erhitzt man noch gelinde und gießt dann in Wasser, es fällt ein sandiger Niederschlag von Ellagsäure aus⁴⁾.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 29 (1908) — ²⁾ Grießmayer, Ann. Chem. Pharm. 160, 50 (1871) — ³⁾ Proc. chem. soc. 21, 181 (1905) — ⁴⁾ Gallussäure und salpetrige Säure. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Riegl erhält man etwa 60 Proz. Ellagsäure, wenn man Gallussäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit Natriumnitrit behandelt.

Eigenschaften der Ellagsäure

Weiſſliches Kryſtallpulver Spez Gew. = 1,667 bei 180°¹⁾ Sublimiert theilweiſe bei Berührung, ohne zu ſchmelzen. In kochendem Waſſer iſt die Säure nur ſehr wenig löslich, kaum in Alkohol, in Aether iſt ſie völlig unlöslich. Konzentrierte Schwefelſäure nimmt ſie mit citronengelber Farbe auf, auf Waſſerzuſatz fällt ſie unverändert aus dieſer Löſung aus. Die Zuſammenſetzung der Ellagsäure wurde zuerſt von Merklein und Wöhler (ſiehe oben) als $C_{14}H_6O_8$ feſtgeſtellt. Sie kryſtalliſiert mit zwei Molekülen Kryſtallwaſſer. Unter 100° wird dieſes nur ſpärlich abgegeben. Barth und Goldſchmiedt²⁾ beobachteten, daß lufttrockene Ellagsäure, mehrere Tage auf 1) bis 80° erwärmt, nicht einmal $\frac{1}{2}$ Proz. ihres Gewichtes verlor.

Daſſelbe Verhalten zeigt ſich in vacuo über Schwefelſäure. Bei 100° dagegen weicht das Waſſer. Nach Rembold³⁾ genügt das Erhitzen auf 128°, um beiden Moleküle Kryſtallwaſſer zu vertreiben, während Schiſſ⁴⁾ behauptet,

bei 100° getrocknete Säure verliere bei 180° auf's neue Waſſer. Hat man die Säure bei 100 bis 120° getrocknet, ſo nimmt ſie an feuchter Luft das verloren Waſſer wieder auf, war ſie aber auf 200° und darüber erhitzt, ſo löſt ſie nachher an der Luft waſſerfrei. Ellagsäure löſt ſich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe, die Löſung färbt ſich an der Luft tief rotgelb und ſcheidet warze Kryſtalle von glaukomelanſäurem Kalium, $K_2C_{12}H_4O_7$, aus⁵⁾. Verſetzt man Ellagsäure mit Eiſenchlorid, ſo färbt ſie ſich ſogleich grünlich, in tief graugrün und verwandelt ſich zuletzt, beſonders beim Erhitzen, in eine durchſichtige, ſchwarzblaue, tintenähnliche Flüſſigkeit. Vermiſcht man dieſe mit ſchwefliger Säure, ſo gelatiniert ſie nach kurzer Zeit, wird aber bald wieder flüſſig und entfärbt ſich beſonders beim Erwärmen unter Abſcheidung von Ellagsäure.

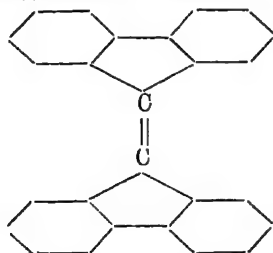
Ein charakteriſtiſches Verhalten zeigt ſie gegenüber ſalpetriger Säure entſtandener Salpetersäure. Man bemerkt nämlich eine blutrote Färbung, die beim Verdünnen beſtehen bleibt, nach einiger Zeit jedoch gelb wird.

Mit Zinn und Salzsäure findet keine Einwirkung ſtatt, beſonders weil die Säure ſich hierbei nicht in Löſung bringen läßt⁶⁾. Sie widerſteht der Einwirkung von Jodwaſſerſtoff, ſowie von konzentrierter Salzsäure bei 280°. Sogar durch Jodwaſſerſtoff und Phosphor im Rothe bei 200° wird ſie nicht angegriffen.

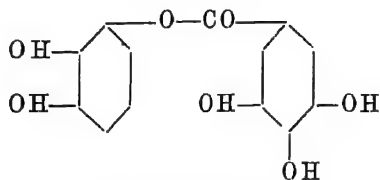
Beim Behandeln mit Natriumamalgam entſtehen γ -Hexaoxydihydroxyell, $C_{12}H_4(OH)_6$, und (nicht ſicher) die Säuren Kufoxyhydroellagire⁷⁾, $C_{14}H_{10}O_6$ und $C_{14}H_{10}O_4$ und $C_{14}H_{10}O_7$, Glaukoxhydroellagire⁸⁾. Die letztere bildet weiße, ſeidenglanzende Nadeln, ſchwer löslich in Waſſer, leicht in Alkohol. Gibt mit Eiſenchlorid eine blaue und hierauf eine rothe Färbung. Auch mit Ferrosulfat entſteht eine blaue Färbung⁹⁾.

¹⁾ Merklein u. Wöhler, l. c. — ²⁾ Barth u. Goldſchmiedt, Ber. d. chem. Geſ. 12, 1239 — ³⁾ Ibid 8, 1494 — ⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 1, 43 — ⁵⁾ Merklein u. Wöhler, l. c. — ⁶⁾ Cobenzl, Monatsber. f. Chem. 71 — ⁷⁾ Rembold, l. c. — ⁸⁾ Während des Druckes dieſes Abſchnittes erſchien

Wird Ellagsäure mit der fünfzehnfachen Menge Zinkstaub in weiten Glasröhren im Wasserstoffstrom geglüht, so entsteht Fluoren, und zwar einer Ausbeute von 25 bis 30 Proz., wenn die Temperatur bei beginnender schwacher Rotglut gehalten wird. Daneben entsteht etwas Diphenyl und roter Kohlenwasserstoff, wohl Dibiphenyläthylen.



Kocht man Ellagsäure während mehrerer Minuten mit sehr konzentrierter Kalilauge, so entsteht nach Barth und Goldschmiedt Hexaoxybiphenylketon, $C_{18}H_8O_7$. Perkin¹⁾ faßt diesen Körper als Pentaoxybiphenylmethylolid auf



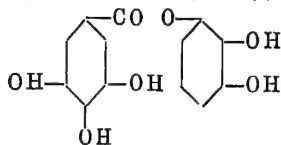
Pentacetylverbindung $C_{18}H_8O_7(C_2H_5O)_5$, farblose Prismen, Schmelzpunkt 217 bis 219°.

Pentabenzoylverbindung $C_{18}H_8O_7(C_7H_5O)_5$, farblose Blatt, Schmelzpunkt 257 bis 259°.

Schmilzt man Ellagsäure mit überschüssigem Ätzkali, so entsteht β -Hexaoxybiphenyl (40 bis 50 Proz. der angewandten Säure) und mit Äthylkalium neben letzterem mehr γ -Hexaoxybiphenyl²⁾.

Was die färbenden Eigenschaften der Ellagsäure betrifft, so ist sie ein charakteristischer Weizenfarbstoff, und zwar zieht sie besonders gut Chrombeize, auf chromierter Wolle erhält man ein hübsches, reines, ziemlich

eine Abhandlung von Nierenstein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1649 [1908] worin gezeigt wird, daß Glaucohydroellagsäure nicht existiert. Bei der Reduktion der Ellagsäure entsteht Pentaoxybiphenylmethylolid



(M. G. Perkin u. Nierenstein, Journ. chem. soc. 87, 1420 (1905))

¹⁾ l. c. — ²⁾ Barth u. Goldschmiedt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 12 (1879)

räftiges Dingelb von großer Lichtechtheit. Auf Eisenbeize entsteht ein unbedeutendes Schwarzg.

Salze der Ellagsäure.

$K_2 \cdot C_{14}H_4O_8$ Ellagsäure wird in kautischem Alkali gelöst und mit Kohlensäure gefällt. Nach dem Trocknen leichte, lockere Masse, unter dem Mikroskop bildet das Salz eine Verwebung von durchsichtigen, oft sächerförmig vereinigten Prismen, meist gefärbt, schwierig blaßgelb zu erhalten. In kaltem Wasser wenig löslich, in heißem bedeutend mehr mit grünlicher Farbe. Verliert ein Krystallwasser so leicht, daß es schon beim Kochen wasserfrei wird (Wöhler, Merklein).

$K_2 \cdot C_{14}H_4O_8 = K_2 \cdot C_{14}H_4O_8 \cdot KOH$ entsteht aus dem Dikaliumsalz, bei aus der Säure durch Übergießen mit alkoholischem Kali. Tief citronengelbes Pulver, mikroskopische durchsichtige Prismen. Wird an der Luft rasch schwarzgrün und geht nach einiger Zeit in neutrales Salz und Kaliumcarbonat über (Wöhler, Merklein).

$Na_2 \cdot C_{14}H_4O_8 + H_2O$ Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda (Barth, Goldschmiedt) oder durch Lösen in kautischem Alkali und Fällen mit Kohlensäure (Wöhler, Merklein). Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. In der Luft leicht veränderlich unter Grünfärbung, besonders im feuchten Zustande.

$Na \cdot C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Durch Erwärmen von Gallussäureester mit Natriumlösung (Ernst, Zwenger). Citronengelbe, seidenglanzende Nadeln, etwas löslich in heißem Wasser.

Ammoniumsalz. Ammoniak löst nur unbedeutende Mengen Säure auf. Das neutrale Salz entsteht durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Chlorammonium oder durch Überleiten von Ammoniakgas über Ellagsäure.

Baryum- und Kalksalz, in heißem Wasser unlöslich, werden an der Luft grün und ziehen Kohlensäure an.

Bleisalz. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Ellagsäure mit alkoholischem Bleiacetat. Gelber, amorpher Niederschlag (Wöhler, Merklein).

Tetracethylellagsäure, $C_{14}H_2O_8(C_2H_5O)_4$. Durch zweitägiges Kochen von Ellagsäure mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid¹⁾ erhalten. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt nach Berkin und Nierenstein²⁾ bei 343 bis 346°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig. Gibt nicht die Eisenchloridreaktion der Ellagsäure.

Tetrabenzoyhellagsäure, $C_{14}H_2O_8(C_7H_5O)_4$ (Goldschmiedt und Zahoda). Man kocht Ellagsäure mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid. Gelblich weißes, sehr lockeres Pulver. Schmilzt auf dem Platinblech selbst durch Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 300° im Rohre konnte keine weitere Benzoylgruppe eingeführt werden.

¹⁾ Schiff, Ann Chem Pharm 170, 79 (1873) Barth u Goldschmiedt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1241 (1879) Goldschmiedt und Zahoda, Monatsh. f. Chem. 13, 51 (1892). — ²⁾ Proc. chem. soc. 21, 185

Alkylderivate der Ellagsäure¹⁾ Die Einführung von Alkylen erfolgt mittels Jodmethyl und Alkali, sowohl im offenen Gefäße als auch im Autoklaven bei 150° nur sehr langsam und selbst bei wiederholter Behandlung nur sehr unvollständig, wie dies nach Zeisels Methode festgestellt wurde.

Monomethylellagsäure, $C_{14}H_6O_7(OCH_3)$. Ellagsäure wird mit einer 4 bis 5 Mol. Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge 10 proz. Lauge und einem Überschuß von Jodmethyl sieben bis acht Stunden auf 150° erhitzt, dann wird noch einige Male Jodmethyl und Alkali zugefügt und das Erhitzen wiederholt. Schwach gelbes, nicht deutlich kristallinisches Pulver, mit Eisenchlorid verrieben wird es nicht gefärbt, während Ellagsäure hierbei sehr schnell eine tintenartige Flüssigkeit liefert. Unlöslich in kaltem Alkali, aus heißen Lösungen in starkem Alkali scheidet sich zuweilen ein hellgelbes Kaliumsalz aus. Durch Schütteln an der Luft wird eine alkalische Lösung nicht gefärbt. Nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, zerfällt sich, ohne zu schmelzen auf dem Platinblech.

Monomethylellagsäurediacetat, $C_{14}H_8O_7(OCH_3)(C_2H_5O)_2$ Entsteht beim vierstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure. Weißes kristallinisches Pulver. Schmilzt auf dem Platinblech.

Dimethylellagsäure Aus Ellagsäure mit Jodmethyl und Alkali im Überschuß während 40 Stunden bei 150 bis 160°. In Laugen unlöslich, in allen angewandten Lösungsmitteln (etwas in Essigsäureanhydrid) so gut wie unlöslich. Mikrokristallinisches Pulver. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und wird in dem Maße, als diese Wasser anzieht, in nahezu weißen Kriställchen wieder abgeschieden. Ganz indifferent gegen Eisenchlorid.

Tetramethylellagsäure. Besser als mit Dimethylsulfat geht die Methylierung mit Diazomethan. Fein zerriebene, reine und entwässerte Ellagsäure wurde in eine ätherische Lösung von Diazomethan eingetragen. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Nach Perzig und Polack²⁾ suspendiert man die Säure in ätherischem Diazomethan. Wenn nach dreitägigem Stehen der abdestillierte Äther noch Diazomethan enthält, ist die Operation beendet. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Reagiert nicht mit Eisenchlorid. In kaltem Alkali erst nach längerem Kochen löslich. Diese Lösung ist hellgelb gefärbt und dunkelt an der Luft nicht nach. Während aus einer alkalischen Lösung von Ellagsäure durch Kohlensäure ein Salz gefällt wird, bleibt jene der Tetramethylsäure zunächst ganz klar und erst nach stundenlangem Einleiten, unter gleichzeitigem Erwärmen, scheiden sich haarfeine, mikroskopische Nadeln der tetramethylierten Substanz aus. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin löst sie sich auf und scheidet sich beim Verdünnen mit Alkohol unverändert, aber in deutlich kristallinischer Form wieder ab.

Auch in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelbgrüner Farbe

¹⁾ G. Goldschmidt, Monatshefte f. Chem. 26, 1143 (1905) — ²⁾ R. Alab. der Wiss. Wien 1908

löslich; durch Wasseranziehung scheidet sie sich in Gestalt weißer Kryställchen aus. Bei 310° verändert sich die Substanz noch nicht.

Phenylhydrazin und Ellagsäure. Die Ellagsäure bildet mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern verbindet sich mit ihm ohne Wasseraustritt beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin. Tiefgelbe mikroskopische Nadelchen, durch Kochen mit Alkohol werden sie teilweise zerlegt, mit Essigsäure wird nahezu reine Ellagsäure abgetrennt.

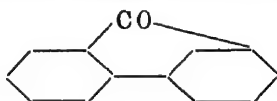
Anilin und Chinolin geben bei ähnlicher Behandlung Additionsverbindungen, die äußerst unbeständig sind. Diese Körper dürften als Phenolsalze zu betrachten sein. In gleicher Weise findet an Pyridin Anlagerung statt. Löst man Ellagsäure in Pyridin auf und fügt Alkohol hinzu, so krystallisiert die Doppelverbindung in langen Nadeln aus. Erwärmt man diese im Trockenschrank, so entweicht Pyridin und es hinterbleibt chemisch reine Ellagsäure¹⁾

Konstitution der Ellagsäure.

Nachdem Barth und Goldschmiedt²⁾ gefunden hatten, daß beim Glühen von Ellagsäure mit Zinkstaub, neben etwas Diphenyl, wesentlich Fluoren gebildet wird, betrachteten sie die Säure als ein Derivat des Fluorenon, entsprechend folgenden Formeln



Als Barth und Goldschmiedt ihre Formeln aufstellten, war die Stellung der Hydroxyle in der Gallussäure noch nicht ermittelt. Sucht man auf Grund der Konstitution der Gallussäure die Formeln I und II zu entwickeln, so ergibt sich, daß die Ellagsäure sich von einem Fluorenon

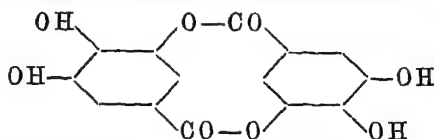


herleiten müßte. Nach Gräbe³⁾ widerspricht die Bildung eines derartigen Ringes allen bisherigen Erfahrungen und läßt sich auch räumlich nicht durchführen, wenn man annimmt, daß die Kohlenstoffe des Benzols entsprechend dem Kekulé'schen Hexagon gruppiert sind. Sollte aber trotzdem ein derartiges Fluorenonderivat existieren, so dürfte es beim Glühen mit Zinkstaub nicht das bekannte Fluoren liefern; es müßte ein isomerer Kohlenwasserstoff entstehen. Aber noch andere Gründe sprechen gegen die Formeln I und II. Ellagsäure wird selbst bei 200° nicht durch Jodwasserstoff verändert, während die aro-

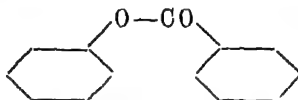
¹⁾ Kostanecki, Privatmitteilung Berkin, Proc. chem. soc. 21, 185 —
²⁾ l. c. — ³⁾ Gräbe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 212 (1903).

matischen Ketone durch dieses Reagens reduziert werden¹⁾. Auch die physikalischen Eigenschaften der Ellagsäure stehen mit der Annahme, daß sie ein Fluorenonderivat sei, im Widerspruch. Ellagsäure ist nur hellgelb gefärbt, müßte aber als ein Tetraoxyderivat des Fluorenons eine ganz intensive Farbe besitzen, da das Fluorenon stark gelb ist und die Monooxyfluorenone intensiv rot sind.

Auf Grund seiner Untersuchungen über Diphenylmethylohid²⁾ stellt Gräbe³⁾ für die Ellagsäure folgende Strukturformel auf



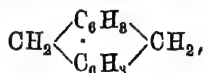
welche sowohl die Bildungsweisen als auch die Eigenschaften befriedigend erklärt. Hiernach enthält die Ellagsäure zweimal die Atomgruppe, welche für das Diphenylmethylohid



charakteristisch ist, man kann sie daher als Tetraoxydiphenylbimethylohid oder auch als Dilacton der Hexaoxydiphenyldicarbonsäure bezeichnen.

Vor allem mußte die Bildung von Fluoren bei der Reduktion mittels Zinkstaub aufgeklärt werden. Eine Untersuchung des Diphenylmethylohids ergab, daß beim Glühen mit Zinkstaub neben Diphenyl und o-Methyldiphenyl Fluoren entsteht.

Daß aus Ellagsäure relativ mehr Fluoren entsteht, dürfte auf das Vorhandensein zweier Lactonringe zurückzuführen sein. Ein Kohlenwasserstoff,



kann nicht entstehen, da er räumlich nicht möglich ist.

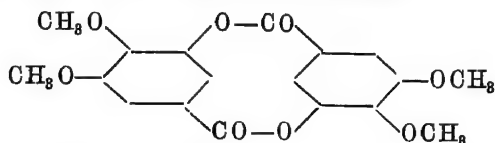
Die Auffassung der Ellagsäure als Tetraoxydiphenylbimethylohid erklärt aufs einfachste ihre Bildung aus Gallussäure wie aus Gallussäureester. Durch Oxidation entsteht zuerst Hexaoxydiphenyldicarbonsäure oder deren Ester, welche sich leicht in das Dilacton verwandeln. Ob die kristallisierte, 2 Mol. Wasser enthaltende Ellagsäure als diese Dicarbonsäure aufzufassen ist, müßte noch spezieller ermittelt werden. Auch darin besteht Analogie zwischen Ellagsäure und Diphenylmethylohid, daß aus den Lösungen in überschüssigem Alkali schon durch Kohlensäure die Lactone wieder gefällt werden. Die Ellagsäure scheidet

¹⁾ Fluorenon wird, wie Gräbe zum Vergleich festgestellt hat, schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedep. und amorphem Phosphor glatt reduziert. Aus 5 g Fluorenon wurden 4 g Fluoren erhalten. — ²⁾ Gräbe u. Schestakow, Ann. Chem. 284, 305 (1895). — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 212 (1903).

sich in Form der gelb gefärbten Verbindung $C_{14}H_4O_8Na_2$ und nicht als ein Salz der Hexaoxydiphenyldicarbonsäure aus, während aus den alkalischen Lösungen des Diphenylmethyloids sich letzteres als solches abscheidet. Jodwasserstoff reduziert weder die Ellagsäure noch das Diphenylmethyloid. Daß sich vier Acetyle in die Ellagsäure einfließen lassen, wurde schon oben erwähnt. Barth und Goldschmiedt haben darauf hingewiesen, daß das Verhalten der Ellagsäure gegen Basen nicht für das Vorhandensein eines Carboxyls spricht.

Durch neuere Arbeiten von Goldschmiedt, Perkin, Herzog und Polack wurde die Formel von Gräbe als endgültig feststehend erwiesen.

Herzog und Polack gelang es, mittels einer durchgreifenden Methylierung die Tetramethylellagsäure Goldschmiedts aufzuspalten.



Sie wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und 50 Proz mehr Jodmethyl als berechnet durch 16 Stunden am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur gekocht, nach dieser Zeit wurde der Alkohol und das überflüssige Jodmethyl abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, abfiltriert und sehr sorgfältig mit schwefliger Säure und Wasser gewaschen. Diese Masse wurde hierauf zweimal mit Alkohol aufgekocht, wobei immer etwas unzerlegte Methylellagsäure zurückblieb.

Die alkoholische Lösung lieferte ein kristallinisches Produkt, welches in zwei Verbindungen getrennt werden konnte. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz entsteht immer in sehr geringer Menge und konnte durch öfteres Umkristallisieren mit dem konstanten Schmelzp 187 bis 189° erhalten werden.

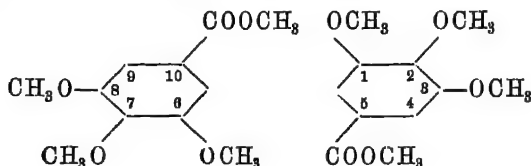
Die Hauptmenge besteht aus einer leichter löslichen Substanz, deren Schmelzpunkt bei 109 bis 111° lag.

Ätherester vom Schmelzpunkt 109 bis 111°

Bei dem Bestreben, den Körper vom Schmelzp 109 bis 111° durch wiederholtes Umkristallisieren ganz rein zu erhalten, fanden Herzog und Polack, daß er in zwei Modifikationen auftrat in einer grobkristallinischen, vom Schmelzp. 109 bis 111°, und in einer aus feinen weißen Nadeln bestehenden vom Schmelzp 90 bis 95°. Die Verbindung kristallisierte bei schnellem Abkühlen aus konzentrierter alkoholischer Lösung und Einfließen von Kristallen der Form 109 bis 111° in der grobkristallinischen Modifikation, aus sehr verdünnter Lösung in der Modifikation vom Schmelzp 90 bis 95°. Die niedrig schmelzende Form konnte durch gründliches Verreiben mit einem gleichen Teile der höher schmelzenden in diese übergeführt werden, der Mischschmelzpunkt beider liegt also bei 109 bis 111°. Auch durch Umkristallisieren aus Benzol und Petroläther oder aus Benzol allein wurde versucht zu der höher schmelzenden stabilen Form zu kommen, dies ist aber nur unvollkommen gelungen.

Es war wohl eine Erhöhung des Schmelzpunktes deutlich zu erkennen, a' die Substanz begann immer schon bei 92 bis 95° zu schmelzen.

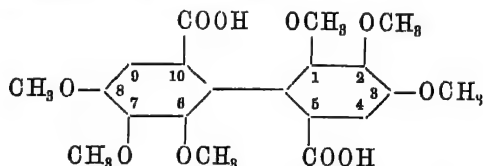
Auf Grund der Analyse ergab sich, daß dieser Körper Diphen 1, 2, 3, 6, 7, 8-hexamethoxy-5, 10-bicarbonsäuremethylester war



Ätherfäure vom Schmelzpunkt 238 bis 240°.

Der Ätherester 109 bis 111° wurde mit der halben Gewichtsmenge K₂ in alkoholischer Lösung eine Stunde lang im Wasserbade gekocht, der Älter wurde dann abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und n Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein weißer kristallinischer Körper an der durch wiederholtes Waschen von eventuell vorhandener anorganischer Beunreinigung befreit wurde. Überdies wurde die Substanz zur vollständig Reinigung in Äther aufgenommen (sehr schwer löslich) und aus dem ätherisch Extrakt gewonnen. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz lag bei 230 b 236° und stieg durch öftmaliges Umkristallisieren, zuerst aus verdünntem Älter (50 Proz), später aus Älter bis 238 bis 240°, wo er konstant blieb.

Nach der Analyse stellt diese Verbindung die Ätherfäure des oben b beschriebenen Ätheresters dar und hat sonach die Konfiguration einer Diphen 1, 2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5, 10-bicarbonfäure



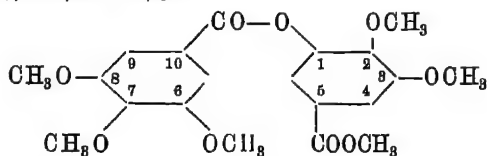
Die Ätherfäure ließ sich durch Diazomethan in den Ätherester überführen und zwar entstand dieser in der labilen Form vom Schmelzpp. 90 bis 95°, b Schmelzpunkt ließ sich aber durch Verreiben mit der stabilen Form auf 10 bis 111° bringen.

Durch erschöpfende Behandlung mit Jodwasserstoff ließ sich letzterer i Ellagsäure zurückverwandeln.

Ätherester vom Schmelzpunkt 187 bis 189°.

Wie oben erwähnt, wurde bei der Äthylierung der Methylellagsfäure mi Kali und Methyljodid neben dem bereits beschriebenen Ätherester in geringe Menge ein Körper erhalten, der in Älter schwerer löslich war als die Verbindung vom Schmelzpp. 109 bis 111° und dessen Menge bei den verschiedene Darstellungen nicht gleich blieb

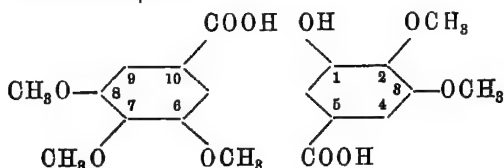
Es stellte sich heraus, daß in diesem Falle nur eine der beiden Lactongruppen bei der Methylierung angegriffen worden war, und daß dieser Ätherester die Struktur eines Lactons der Diphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydroxy-10-säure besitzt



Äthersäure vom Schmelzpunkt 200 bis 203°.

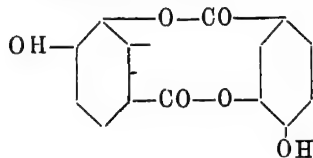
Der im vorangehenden beschriebene Ätherester vom Schmelzp 187 bis 189° ließ sich bei einstündigem Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Kali in alkoholischer Lösung zu einer Säure verseifen, das Reaktionsprodukt wurde in gleicher Weise aufgearbeitet wie die Äthersäure vom Schmelzp. 238 bis 240°. Die erhaltene Säure war weiß und kristallinisch. Die Verbindung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und dann in Äther, in dem sie sehr schwer löslich war, aufgenommen. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 200°, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, schmolz die Substanz bei 200 bis 203°, unter starkem Aufschäumen. Dieser Schmelzpunkt als Zersetzungspunkt ist von der Art des Erhitzens sehr abhängig und daher nicht konstant.

Diese Säure erwies sich als eine Diphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-1-hydroxy-5, 10-dicarbonsäure



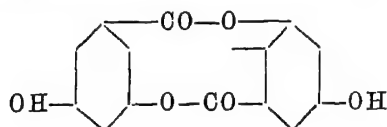
Eine weitere Stütze für die Formel von Gräbe fand Perkin in dem der Gallussäure analogen Verhalten anderer Dxybenzoesäuren. Wie jene gehen letztere bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat in Derivate des Diphenylmethyloids über. Mit Protocatechusäure entsteht die Verbindung $C_{14}H_6O_6$, welche mit der Catellagsäure von Schiff¹⁾ wohl identisch ist.

Aus p-Dxybenzoesäure²⁾ entsteht eine Verbindung, Catellagsäure $C_{14}H_6O_6$, der Perkin folgende Konstitution erteilt

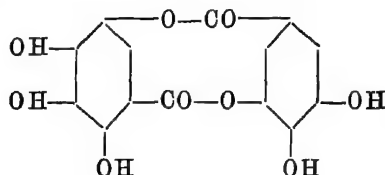


¹⁾ Ber d deutsch Chem Ges 15, 2590 (1882). — ²⁾ Perkin, Mierenstein, L. c.

Aus Metaoxybenzoesäure entsteht Metellagsäure.



Behandelt man Gallussäure unter veränderten Bedingungen mit Kaliumpersulfat, so entsteht eine Verbindung, die nun eine Hydroxylgruppe reicher ist als Ellagsäure, die Flavellagsäure¹⁾

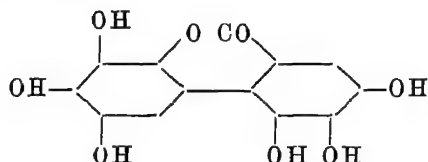


20 g Gallussäure werden mit 160 ccm 96 proz Schwefelsäure behandelt, mit 66 ccm Wasser verdünnt und bei 50° mit 40 g Kaliumpersulfat versetzt. Der Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Ellagsäure. Färbt gebeizte Wolle gelb bis olivbraun. Der Körper bildet, aus Pyridin umkristallisiert, hellgelbe prismatische Nadeln, welche Pyridin enthalten und dieses bei 160° verlieren. Schmelzp. über 360°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, wird er von Alkalien mit grüner Farbe aufgenommen.

Pentaacetylderivat, $C_{14}H_9O_9(C_2H_5O)_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 317° bis 319°.

Pentabenzoylderivat, $C_{14}H_9O_9(C_{17}H_5O)_5$. Prismatische Nadeln. Schmelzp. 287 bis 289°.

Beim Kochen mit Kalilauge geht Flavellagsäure in das Hexaoxydiphenylmethylenol über



Kristallisiert mit 1 Mol. H_2O in fast farblosen Nadeln. Das Wasser entweicht bei 160°. Schmelzp. über 360°

¹⁾ Berlin, Nierenstein, Proc chem soc. 22, 41 Journ chem. soc 89, 251 (1906).

XV. Farbstoffe des Rothholzes und Blauholzes.

Brasilin und Hämatoxylin.

Die beiden Gruppen sollen hier gleichzeitig behandelt werden, da die färbenden Bestandteile dieser Farbhölzer in ihrem Charakter und den chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen. Auch sind ja in der Geschichte der Erforschung der Konstitution des Brasilins und des Hämatoxylins diese beiden Körper so eng miteinander verknüpft, daß die Übersicht darunter leiden würde, wenn sie getrennt voneinander behandelt sein wollten.

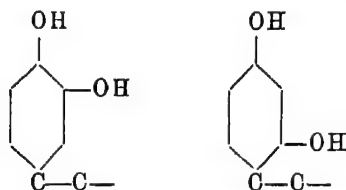
Es sollen jedoch am Schlusse dieses Kapitels die äußerst zahlreichen Verbindungen getrennt und klassenweise geordnet werden.

Obgleich die Arbeiten auf diesem Gebiete noch nicht zu einem entscheidenden Ergebnisse betreffend die Konstitution des Brasilins und des nahe verwandten Hämatoxylins, der Lenkverbindungen des färbenden Bestandtheiles des Rothholzes und des Blauholzes geführt haben, so kann man doch die verflossene Periode seit dem Erscheinen des ersten Bandes eine äußerst fruchtbringende nennen.

Dank der schönen Arbeiten von v. Kostanecki, A. G. Perkin, Herzig, Tambor, Lampe und ihrer Mitarbeiter sind wir in der Erforschung des Brasilins, seiner Abbauprodukte ein gutes Stück vorangekommen.

Der Abbau des Brasilins und des Hämatoxylins

Die Arbeiten (vgl. Bb. I, S. 111, 127) von Schall und Dralle, Feuerstein und Kostanecki, ferner von Herzig, machten es möglich, eine wahrscheinliche Strukturformel für das Brasilin aufzustellen. Nachdem Herzig¹⁾ bei der Alkalischemelze neben Resorzin ebenfalls unzweideutig Protocatechusäure nachweisen konnte, war die Existenz folgender Komplexe sichergestellt

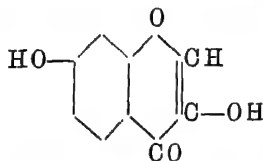


Ferner finden wir im Brasilin drei Hydroxylgruppen mit Phenolcharakter und eine Hydroxylgruppe alkoholischer Natur.

Schall und Dralle²⁾ gelang es, durch Einleiten von Luft in eine alkalische Brasilinlösung ein Oxydationsprodukt $C_6H_6O_4$ zu gewinnen, welches, mit Natriumalkoholat gekocht, in 2-Dry-4-methoxybenzoylcarbinolmethyläther (Tisfetoldimethyläther) und Ameisensäure gespalten wird (Feuerstein und Kostanecki³⁾). Der Dimethyläther des Brasilinoxydationsproduktes ergab

¹⁾ Herzig, Monatshefte 19, 738 (1898) — ²⁾ Schall u. Dralle, Ber d. deutsch. Chem. Ges. 21, 3009 (1881). — ³⁾ Feuerstein und v. Kostanecki, ibid. 32, 1024 (1899)

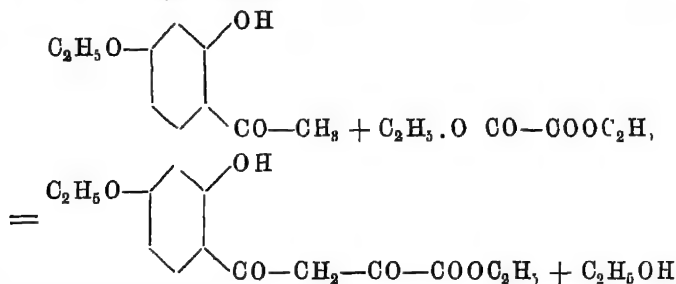
somit die Spaltungsprodukte, die von einem 3-Methoxydrychromonolmethylläther zu erwarten waren



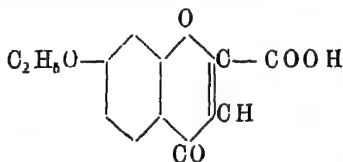
3-Drychromonol

Obgleich die Synthese dieses Körpers bis jetzt nicht gelungen ist, so führten doch Kostanecki, Paul und Tambor¹⁾ den Aufbau eines diesem sehr nahe stehenden Körpers, des 3-Drychromons durch.

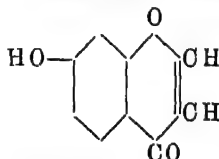
Diese Forscher paarten Mesacetophenonmonoäthyläther mit Oxalsäureester in Gegenwart von metallischem Natrium:



Dieses Diketon ging durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure leicht in die 3-Methoxydrychromon- β -carbonssäure über:



welche beim Schmelzen Kohlensäure abspaltet und bei nachherigem Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in 3-Drychromon übergeht.



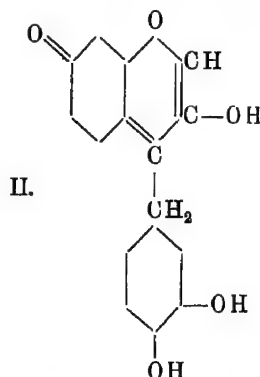
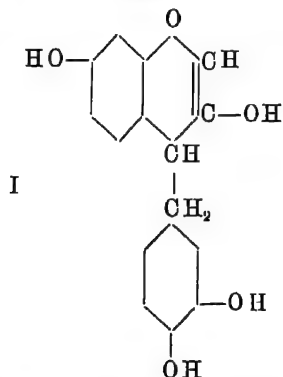
Es ist nun von größter Wichtigkeit, daß dieser Körper durchaus analoge Eigenschaften wie die des Braßlinoxydationsproduktes besitzt.

Triftolebidimethyläthyläther, $\text{C}_8\text{H}_8(\text{OCH}_3)_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{COCH}_2\text{OCH}_3)$ (4 2 1). Seidenglanzende Nadeln aus Alkohol, Schmelzp 67 bis 68°

¹⁾ v Kostanecki, Paul u. Tambor, Ber d. deutsch. Chem. Ges 34, 2475 (1901)

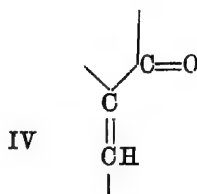
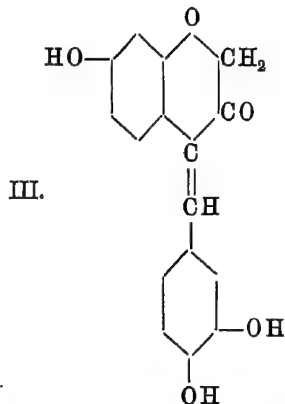
phenylhydrazon des Trifetoldimethyläthers, $C_{16}H_{18}O_8N_2$, Schmelzp. 60 bis 61°.

An der Hand dieser Tatsachen stellten Feuerstein und Kostanecki¹⁾ für das Brasilin folgende Konstitutionsformel (I) auf



und für das um zwei Wasserstoffatome ärmere Brasilin die „chinoide“ Formel II. Die chinoide Struktur erklärt auch in zufriedenstellender Weise die Bildung der roten Farblake.

Kostanecki und Feuerstein lassen jedoch ebenfalls die Möglichkeit einer nicht chinoiden Formel III offen



als Chromophor die Gruppierung IV und außer der Hydroxylgruppe auch die saure Methylengruppe als Auxochrom angenommen werden kann

Oxydation des Trimethylbrasilins

Von größter Bedeutung für die Erkenntnis der Struktur des Brasilins ist das Studium des Trimethylbrasilins in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Wir begegnen hier den mannigfachsten Reaktionsrichtungen und

¹⁾ Feuerstein u. Kostanecki, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 32, 1024 (1899)

Spaltungsprodukten, welche einen tiefen Einblick in den Aufbau des Brafilins erlauben.

Brafilin läßt sich nach Kostanecki und Lampe¹⁾ mit größter Leichtigkeit und vorzüglicher Ausbeute in alkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat und 50 proz. Kalilauge in das Trimethylderivat überführen.

Gilbody und W. S. Perkin jun.²⁾ stellten fest, daß durch Oxydation von Trimethylbrafilin mit Chromsäure unter geeigneten Bedingungen unter Aufnahme von einem Molekül Sauerstoff Trimethylbrafilon, $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{OCH}_3)_3$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 191° , entsteht.

Bei etwas höherer Temperatur verliert dieser Körper ein Molekül Wasser und geht in Dehydrottrimethylbrafilon, $\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}(\text{OCH}_3)_3$, farblose Nadeln, Schmelzp. 198° , über. Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht letzteres in ein Acetylderivat, $\text{O}(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{OCH}_3)_3$, Schmelzp. 176° , über, welches identisch sein dürfte mit dem Produkt, welches Herzig³⁾ durch Oxydation von Acetyltrimethylbrafilin erhielt. Trimethylbrafilon wird von Phenylhydrazin zu $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$, Schmelzp. 173° , reduziert⁴⁾. Salpetersäure greift weitgehender ein unter Bildung von Nitro-p-methoxyfalsäure, Schmelzp. 232° , und p-Methoxyfalsäure, Schmelzp. 157° .

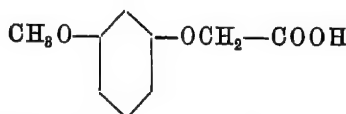
Aus den Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Trimethylbrafilons erhalten werden, isolierten Gilbody und Perkin jun. noch verschiedene Oxydationsprodukte, eine Substanz $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6$, Schmelzp. 210° , ferner einen Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$, Schmelzp. 155° , farblose Nadeln, welchem diese Forscher Lacton natur zusprechen.

Wird dieses Lacton mit Kaliumpermanganat weiter oxydiert, so geht es in Metahemipinsäure, Schmelzp. 200 bis 203° , über. Auch Hämatoxylintetramethyläther gibt, mit Chromsäure oxydiert, ganz beträchtliche Mengen Metahemipinsäure, was beweist, daß Brafilin und Hämatoxylin Derivate des Catechols sein müssen. Da dies Resultat mit den Angaben von R. Meyer⁵⁾, daß auch bei der Destillation von Hämatoxylin Pyrogallol und Resorcin entstehen, im Widerspruch steht, untersuchten genannter Forscher nochmals das Verhalten des Hämatoxylins, konnten jedoch nur Pyrogallol und kein Resorcin nachweisen.

Gilbody, W. S. Perkin und Yates⁶⁾ studierten das Verhalten des Trimethylbrafilins gegenüber Kaliumpermanganat und erhielten bei dieser Oxydation eine weißliche Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$, Schmelzp. 175° . Sie besitzt eine Methoxygruppe und gibt nach dem Schmelzen mit Kali eine intensive violette Eisenchloridreaktion, enthält demnach den Resorcinanteil des Brafilins.

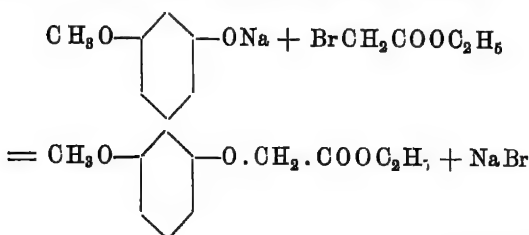
¹⁾ Kostanecki u. Lampe, Ber d. deutsch. chem. Ges. 35, 1669 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1853. — ²⁾ Gilbody u. W. S. Perkin, Proc. chem. soc. 1897, p. 15, 27. Chem. Centralbl. 1899, S. 760. — ³⁾ Herzig, Monatshefte 16, 913 (1893) Chem. Centralbl. 1896, I, S. 711. — ⁴⁾ Proc. chem. soc. 16, 105–107. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1292. — ⁵⁾ R. Meyer, Ber d. deutsch. chem. Ges. 12, 139 (1879). — ⁶⁾ Gilbody, W. S. Perkin u. Yates, Proc. chem. soc. 16, 10–107. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1293.

moleküls. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verliert die Säure CO_2 und wird in eine einbasische Säure $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, Schmelzp 119° , verwandelt, für welche durch die Synthese die Formel-

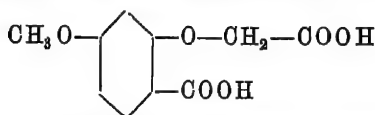


der Methylefcorceinsäure, bewiesen ist.

Auf synthetischem Wege wurde diese Substanz durch Kondensation von Methylefcorcin mit Natriumäthylat und Bromessigsäure erhalten



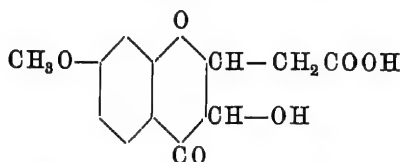
Da aus Brasilintrimethyläther unter anderen Bedingungen bei der Oxydation p-Methoxyfalsichsäure, sowie unter Abspalten von CO_2 obige Säure entsteht, so folgt, daß der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ die Formel



Methylcarboxyfcorceinsäure oder 2-Carboxy-5-methoxyphenoxycarbonsäure

verteilt werden muß.

Ferner fanden Gilbody, W. F. Perkin und Yates eine einbasische Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$, Schmelzp. $129,5^{\circ}$, welche mit konzentrierter Schwefelsäure bei 80° Wasser verliert und in eine Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8$, Schmelzp 196° , übergeführt wird. Letztere liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat p-Methoxyfalsichsäure. Es dürfte hiernach der Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8(\text{OCH}_3)_2\text{COOH}$ wahrscheinlich folgende Konstitution zukommen

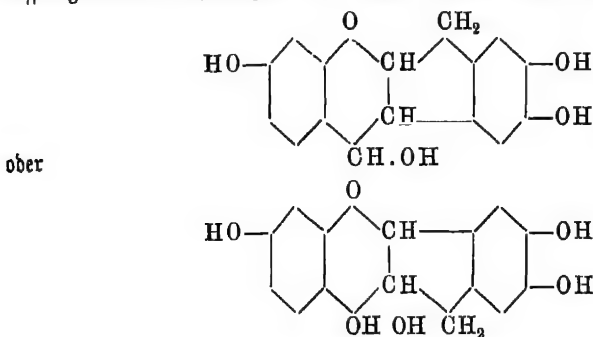


Außer diesen Substanzen fanden diese Forscher eine Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_9$, Schmelzp. 280° , welche zweibasisch ist und einen Dimethylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8(\text{COOCH}_3)_2$, Schmelzp 110° , bildet. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie eine wasserlösliche Substanz, welche mit Eisenchlorid eine intensive Reaktion

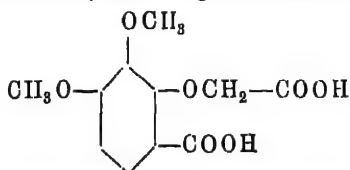
gibt. Sie bildet kein Dinit, durch Natriumamalgam wird sie in eine Säure $C_{17}H_{16}O_4(COOH)_2$, Schmelzp. 227° , verwandelt, alkoholisches Kali wirkt zersetzend auf die Säure ein und führt zu einer Verbindung $C_{17}H_{20}O_6$, Schmelzp. 140° , welche wahrscheinlich ein Lacton sein dürfte.

Sie isolierten ferner eine Säure $C_{18}H_{14}O_8$, Schmelzp. 214 bis 215° , welche nach dem Schmelzen mit Kali eine kräftige Eisenchloridreaktion gibt. Außerdem noch Metahemipinsäure.

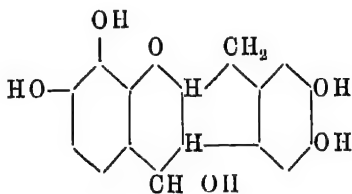
Diese verschiedenen Hydrationsprodukte des Brafilins, und namentlich der Abbau zu Methylcarboxylresorcylessigsäure und zu Metahemipinsäure veranlassen genannte Forscher zur Aufstellung folgender Brafilinformeln



Ganz analoge Produkte erhielten W. S. Perkin jun. und J. Yates¹⁾, als sie Tetramethylhämatoxylin mit Kaliumpermanganat oxydierten. Es entstanden hierbei: 1. Metahemipinsäure. 2. Eine Säure $C_{18}H_{18}O_8(COOH)_2$, Schmelzp. 180° . Sie entspricht vollständig der bei der Hydratation von Trimethylbrafilin auftretenden Säure $C_{17}H_{16}O_6(COOH)_2$. 3. Eine Säure $C_{11}H_{12}O_7$, Schmelzp. 124° , welche vermutlich der Methylcarboxylresorcylessigsäure entspricht und daher von folgender Struktur sein dürfte

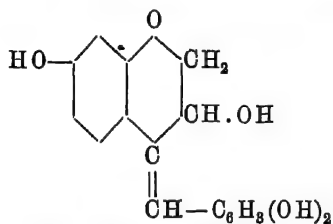


Nach Analogie der Brafilinformel besäße demnach Hämatoxylin die Konstitutionsformel:

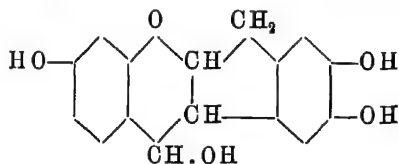


¹⁾ W. S. Perkin jun. u. Yates, Proc. chem. soc. 16, 107, Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1293.

Herzig und J. Pollak¹⁾ äußern Bedenken gegen die von Kostanecki und Feuerstein aufgestellte Braflinformel, da sie mit den von Gilbody und Perkin gemachten Beobachtungen nicht genügend übereinstimmt

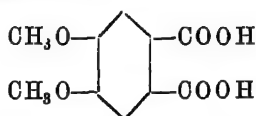


Feuerstein und Kostanecki



Gilbody und W. S. Perkin

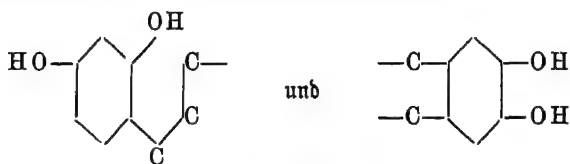
Die Auffindung der Metahemipinsäure durch Gilbody und Perkin, ein Ergebnis, das von Herzig und Pollak bestätigt wird, kann jedenfalls die Bedenken rechtfertigen (vgl. S. 183).



Metahemipinsäure

Diese Säure kann aber nur dann entstehen, wenn im Braflin die Brenz-catechingruppe mit zwei Kohlenstoffatomen des weiteren Restes verbunden ist.

Die Formel von Gilbody und W. S. Perkin stimmt allerdings mit dieser Forderung überein, jedoch sind Herzig und Pollak der Ansicht, es sei als verfrüht anzusehen, wenn jetzt schon ein vollständiges Konstitutionschema aufgestellt werde. Daß im Braflin ein präformierter Pyronkern vorhanden ist, halten diese Forscher ebenfalls nicht für genügend bewiesen. Es muß jedenfalls mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß sich der Pyronring erst bei der Oxydation bildet, und zwar entweder in der Art, daß bei dieser Oxydation die Sauerstoffbindung eintritt, oder es entsteht der Pyronring dadurch, daß bei der Oxydation direkte Kohlenstoffbindung unter Ringschluß vor sich geht. Sicher ist bis jetzt nur, daß Braflin folgende Komplexe enthält



Die Frage, in welcher Weise diese Reste verbunden sind, darf vorläufig noch nicht beantwortet werden²⁾.

¹⁾ Herzig u. Pollak, Monatsch. Chem. 22, 207 (1901). — ²⁾ Es sei indessen darauf hingewiesen, daß diese Ansicht im Jahre 1901 ausgesprochen wurde. Sie ist nur der Vollständigkeit wegen mitgeteilt.

Herzig und Pollak untersuchten besonders eingehend die Acetyl derivative des Brasilins, um mit Sicherheit die Anzahl der Hydroxylgruppen festzustellen.

Beim Acetylieren nach vorangehender Reduktion entsteht das Tetracetyl-derivat einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$, Schmelzp. 210 bis 211°, weiße Blättchen; jedoch dürfte auch mit der Möglichkeit zu rechnen sein, daß eine Verbindung $C_{16}H_{14}O_4$ vorliegt.

Es gelang jedoch nicht, die Stammsubstanz dieser Acetylverbindung rein darzustellen, ebenso waren die Versuche, durch Oxydation zurück zum Brasilin zu gelangen, resultatlos. Das Acetylderivat, welches Schall und Dralle¹⁾ erhielten, dürfte sich von einem zum Teil reduzierten Brasilin ableiten und wird von letzteren Forschern als ein Triacetyldibrasilin angesprochen, Schmelzp. 203 bis 204°.

Versucht man, Brasilein gleichzeitig zu reduzieren und acetylieren, so entsteht ein Triacetylderivat, welches sich von einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$ ableitet, aber nicht in die oben erwähnte Tetracetylverbindung überführbar ist²⁾. Reduziertes und wieder oxydiertes Brasilin ist mit Brasilein identisch, da beide Substanzen dieselben zwei Acetylprodukte bilden.

Erwärmt man Brasilein mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht ein Triacetylderivat von der Formel $C_{16}H_9O(OOCH_3)_3$, Schmelzp. 190 bis 195°, weiße Blättchen. Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht ein Produkt $C_{16}H_{12}O_6 + H_2SO_4$, welches vielleicht als Schwefelsäureadditionsprodukt des Brasilins zu betrachten ist. Ein analoges Additionsprodukt mit Chlornasserstoff, $C_{16}H_{12}O_6 + HCl$, ist ebenfalls bekannt und kristallisiert in roten Blättchen.

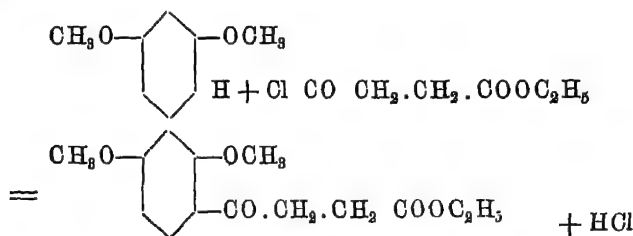
W. S. Perkin jun. und seine Mitarbeiter unterzogen das Trimethylbrasilin und seine Abbauprodukte einer ausführlichen Untersuchung. Die Oxydation, welche zum Teil mit Chromsäure, hauptsächlich aber mit Kaliumpermanganat durchgeführt wurde, ließ eine Menge Verbindungen entstehen, welche die Formel von Perkin ganz erheblich unterstützen.

Die Oxydation von Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat liefert³⁾ neben Oxalsäure, Essig- und Ameisensäure vier hauptsächlichste Produkte 1. Brasilinsäure, $C_{12}H_{12}O_6$, Schmelzp. 129°; 2. Brasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_9$, Schmelzp. 208°; 3. 2-Carboxy-5-methoxyphenoxycarbonsäure, auch oben als Methylcarboxylresorcylessigsäure beschrieben, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 174° und 4. Metahemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, Schmelzp. 195°.

Gilbody und W. S. Perkin⁴⁾ ließen seinerzeit die Frage über die Wahl der beiden von ihnen aufgestellten Formeln noch offen (siehe oben S. 178).

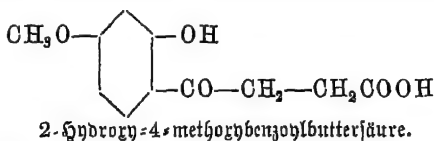
¹⁾ Schall u. Dralle, Ber d. deutsch. chem. Ges. 23, 1434 (1890). — ²⁾ Herzig, Monatsb. 23, 166. Centralbl. 1902, I, S. 1105. — ³⁾ Gilbody, W. S. Perkin u. Yates, Chem. Centralbl. 1899, I, S. 750, 936, 1900, I, S. 298, 1292. — ⁴⁾ Gilbody u. W. S. Perkin jun., Journ. chem. soc. 79, 1401 (1902).

Um eine Entscheidung in dieser Richtung herbeizuführen, untersuchte Per¹⁾ die oben erwähnte, bei der Oxydation von Trimethylbrasillin mit Kaliumpermanganat sich bildende Brasilsäure, $C_{12}H_{12}O_6$. Die Säure ist einbasisch, enthält eine Methoxylgruppe und gibt bei der Kalischmelze ein Phenol, welches mit Ferrichlorid eine violette Färbung liefert, also den Resorcinen enthalten dürfte. Die Säure gibt ein Drim, und bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht das Lacton der Dehydrobrasilsäure, $C_{12}H_{10}O_5$, Schmelzp. 144°. Aus diesem Verhalten folgt, daß die Brasilsäure eine Carboxylgruppe enthält, welche wahrscheinlich in γ -Stellung zur Carboxylgruppe sich befindet. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure verliert die Brasilsäure 1 Mol. Wasser und geht in die Dehydrobrasilsäure, $C_{12}H_{10}O_5$, Schmelzp. 197°, über. Letztere ist einbasisch und gibt mit Hydroxylamin ein Drim, enthält also noch die Carboxylgruppe. Barytwasser spaltet die Dehydrobrasilsäure unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in Ameisensäure und eine Säure $C_{11}H_{12}O_5$, Schmelzp. 155°, deren Methylderivat identisch ist mit dem Einwirkungsprodukt von Bernsteinäureäthylesterchlorid auf Dimethylresorcin in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

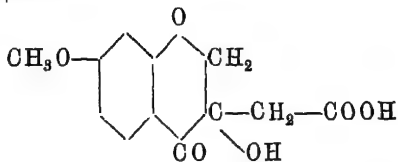


Daraus ergibt sich nun auch die Konstitution der Brasilsäure und deren Abkömmlinge.

Für das Spaltungsprodukt der Dehydrobrasilsäure mit Baryt:

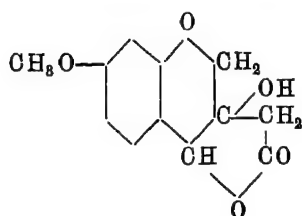


Für Brasilsäure

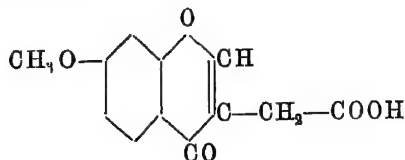


Für Dihydrobrasilsäurelacton

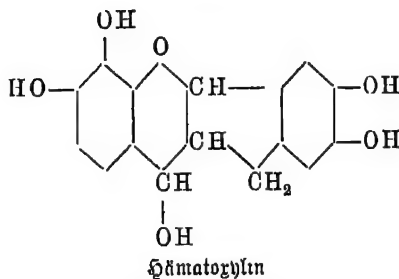
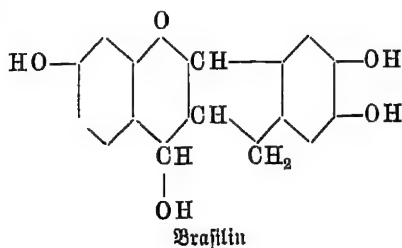
¹⁾ W. G. Perkin jun., Proc chem soc 17, 257, Centralbl 1902, I, 354



Für Dehydrobrafilisäure:



Für Brafilin und Hämatoglylin wurden sich demnach folgende Strukturformeln ergeben

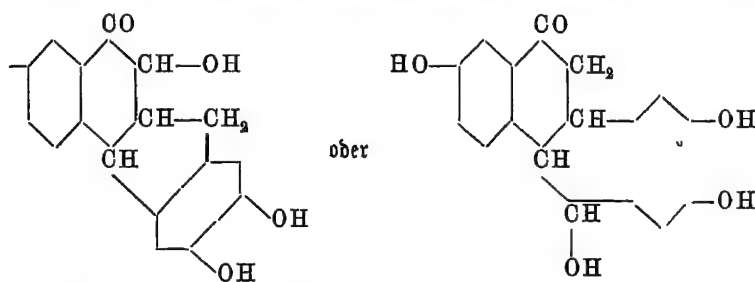


Wie schon auf S 178 hingewiesen wurde, verhält sich Hämatoglylin tetramethyläther ganz analog beim Behandeln mit Kaliumpermanganat.

Herzig und Pollak¹⁾ üben an diesen Formeln Kritik. Sie stellen zwei ähnliche Strukturformeln auf Grund der Perkin'schen Arbeiten an (S. 201):

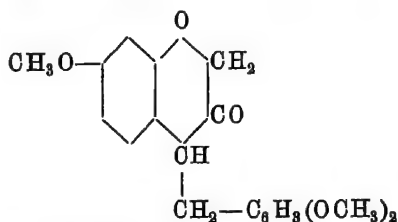
— —

¹⁾ Herzig u. Pollak, Monatshefte Chem 23, 165 (1902) Centralbl. 1902, S 1105

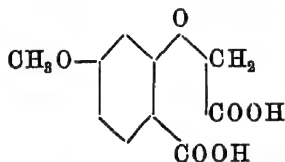


Besonders schien die Auffindung der Metahemipinsäure die Feuerstein-Kostaneckische Formel¹⁾ verdrängen zu wollen, da die Bildung dieser, als direktes Abbauprodukt, mit dieser Formel nicht recht in Einklang ist. Feuerstein und Kostanecki haben jedoch mit der Möglichkeit hnet, daß bei der Drydation des Brasilintrimethyläthers ein Phenanthrenat entstehen könnte. Falls diese Annahme nicht gerechtfertigt sein sollte, ist die Formel von Feuerstein und Kostanecki für die Entstehung der Oxydationsprodukte des Brasilintrimethyläthers noch eine andere Erklärung zu. Ist das Brasilin tatsächlich den Komplex des Benzylacetons, so könnte durch Kondensationsvorgang ein Indanderivat und durch gleichzeitige Drydation aus ein Indenderivat entstehen. Daß nun bei weiterer Drydation des Inderrivates ein Phthalsäureabkömmling, die Metahemipinsäure, sich bildet, ist aus erklärlich.

Schreibt man die Feuerstein-Kostaneckische Formel des Trimethylins in ihrer tautomeren Form:



ist ebenfalls die Entstehung der 2-Carboxy-5-methoxyphenoxypeffigsäure links leicht ersichtlich:



Kostanecki und Lampe sind daher der Ansicht, daß die Auffindung der hemipinsäure und der 2-Carboxyl-5-methoxyphenoxypeffigsäure unter keinen

¹⁾ Kostanecki und Lampe, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 1667 (1902)

Umständen als ein Beweis gegen ihre Formel betrachtet werden dürfte, vielmehr dürfte dem Auftreten der m -Hemipinsäure keine entscheidende Bedeutung zugeschrieben werden.

Die Versuche, das Trimethylbrafilin mittels Oxydation abzubauen, über die schon S. 180 einiges mitgeteilt wurde, lieferten weitere, sehr interessante Ergebnisse.

Wie schon Bd. I, S. 132 erwähnt wurde, hat Herzog¹⁾ seinerzeit nachgewiesen, daß Acetyltrimethylbrafilin, mit Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydiert, ein Produkt liefert, welches, mit Alkali behandelt, eine Substanz gibt, die er als Trimethyldehydrobrafilin, $C_{16}H_8O(OCH_3)_3OH$, erkannt hat. Das ursprüngliche Produkt wurde daher als Acetyltrimethyldehydrobrafilin angesehen. Als nun Gilbody und Perkin²⁾ (s. Bd. I, S. 133) bei der Oxydation von Trimethylbrafilin mit Chromsäure unter gewissen Bedingungen einen Körper $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_3$, Trimethylbrafilon, erhielten, welcher, mit Alkalien behandelt, unter Verlust von 1 Mol. Wasser Trimethyldehydrobrafilin lieferte, untersuchten Herzog und Pollat³⁾ ihr als Acetyltrimethyldehydrobrafilin angesehenes Produkt näher und erkannten in dem primären Produkte das Trimethylbrafilon Perkins. Da sie jedoch in den Eigenschaften einige Unterschiede feststellten, benennen sie diesen Körper β -Trimethylbrafilon.

Es wird dadurch, daß die Acetylgruppe abgespalten wird, wahrscheinlich gemacht, daß das Vorhandensein der vierten Hydroxylgruppe im Trimethylbrafilin bei der Oxydation von Notwendigkeit ist.

Das β -Trimethylbrafilon Herzogs (weiße Nadeln) schmilzt zuerst bei 160 bis 170°, wird wieder fest und schmilzt dann unter Aufschäumen bei 196 bis 198°, wobei es in Dehydrotrimethylbrafilin übergeht, während Perkin für das strohgelbe Trimethylbrafilon den Schmelzp. 191° angibt.

Acetyltrimethyldehydrobrafilin, durch Acetylieren des Trimethyldehydrobrafilins entstanden, $C_{21}H_{18}O_6$, Schmelzp. 174 bis 176°.

Kostanecki und Lampe⁴⁾ erhielten bei der Oxydation des Brafilin-trimethyläthers mit Chromsäure in Eisessig in der Kälte einen Körper $C_{16}H_{18}O_6$, Schmelzp. 165°, farblose Spieße aus Benzol, welchen sie mit dem Trimethylbrafilon Perkins und Herzogs identisch glauben, da er sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, sowie beim Acetylieren gleich verhält. Perkin und Gilbody⁵⁾ stellten nun fest, daß ihr Trimethylbrafilon, von welchem sie ursprünglich den Schmelzp. 191° angaben, bei 184 bis 187° unter Zersetzung schmilzt, beim Umkrystallisieren aus Benzol geht der Schmelzpunkt auf 167° zurück. Herzog⁶⁾ führt diese erheblichen Schmelzpunktdifferenzen auf Dimorphismus zurück.

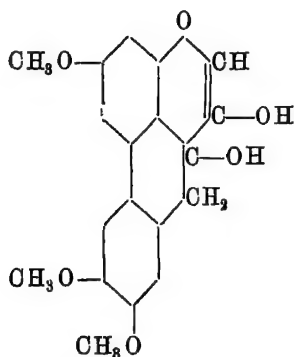
¹⁾ Herzog, Monatsch. Chem. 16, 906 (1895) — ²⁾ Gilbody u. H. W. Perkin jun., Proc. chem. soc. 16, 105—107, Centralbl. 1900, I, S. 1298 —

³⁾ Herzog u. Pollat, Monatsch. Chem. 23, 165, Centralbl. 1902, I, S. 1105—1106.

— ⁴⁾ Kostanecki und Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1670 (1902). —

⁵⁾ Perkin und Gilbody, Journ. chem. soc. 81, 1040 (1902) — ⁶⁾ Herzog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 1220

Kostanecki und Lampe¹⁾ vermuten in dem Trimethylbraßilon kein Keton, sondern ein Diol, welches farblos sein muß, weil es kein Chromophor enthält, trotzdem Gilbody und Perkin, da sie es für ein Keton halten, das Trimethylbraßilon als gelb gefärbt beschrieben hatten. Die Interpretation von Kostanecki und Feuerstein, daß die Oxydation die Bildung eines Phenanthren-derivates

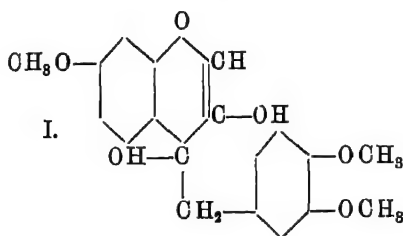


zur Folge haben könnte, mußte verlassen werden, da ein Umwandlungsprodukt des Oxydationsproduktes des Braßilintrimethyläthers (das Nitrobraßilintrimethylätherdiol) bei der Alkalispaltung *p*-Methoxyfalsäure gibt.

Die Feuerstein-Kostaneckische Formel läßt jedoch noch eine andere Erklärung zu.

Bei der Oxydation des Braßilintrimethyläthers entsteht eine Verbindung, welche zwei Wasserstoffatome weniger und ein Sauerstoffatom mehr enthält als das Ausgangsprodukt.

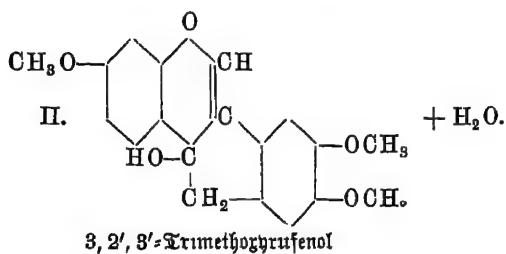
Das tertiäre Wasserstoffatom, welches bei der Oxydation des Braßilins zu Braßilein oxydiert wird, geht zunächst in eine Hydroxylgruppe über



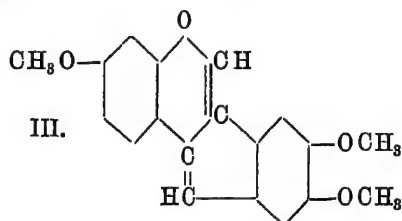
Ferner, ebenso wie das Benzylaceton sich zum *p*-Methylinden kondensieren läßt²⁾, kann mit obigem Produkte eine Ringschließung in diesem Sinne erfolgen, unter Abspaltung von 1 H₂O

¹⁾ Kostanecki und Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1672 (1902) —

²⁾ Miller u. Rhode, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1881 (1890).

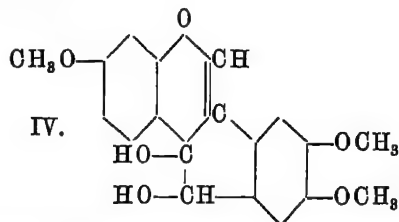


Der Körper verliert noch einmal 1 H₂O



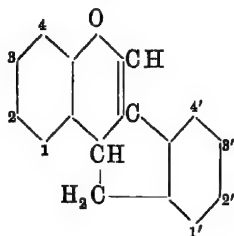
Das Drydationsprodukt enthält aber ein Sauerstoffatom mehr.

Es haben nun Feusler und Schiefer¹⁾ gezeigt, daß durch Drydation des Indens Indanglykol erhalten werden kann. Nimmt man an, daß a hier ein ähnlicher Vorgang sich abspielt, so gelangt man aus Formel III einem Indandiolderivat:



Trimethylbrafflin oder 3,2',3'-Trimethoxyrhusindandiol

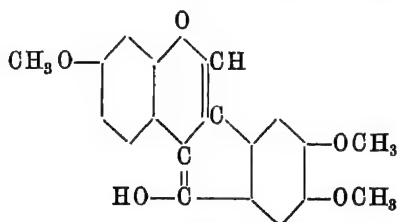
Das Drydationsprodukt betrachtet Roslanedi als Abkömmling der hypothetischen Grundsubstanz des Rhusindans



¹⁾ Feusler u. Schiefer, Ber d deutsch Chem. Ges. 32, 28 (1899)

ementsprechend erhält der Körper von der Formel II die Benennung *Rufinol* und IV *Rufindandiol*.

Erhitzt man letzteres über seinen Schmelzpunkt, so geht es in das Dehydroderivat über unter Verlust von 1 Mol Wasser (*Anhydrottrimethylbrasilon* Perkins)

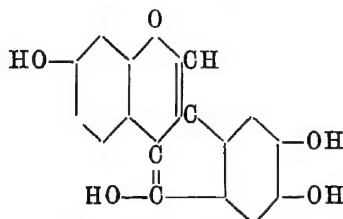


3, 2', 3'-Trimethoxyrufindenol

(*Anhydrottrimethylbrasilon* Perkins, *Dehydrottrimethylbrasilon* Herzig)

Acetyliert entsteht ein Acetylderivat, $C_{21}H_{18}O_8$, Schmelzp. 176° , welches Silboby und Perkin als identisch mit dem Trimethylacetyldehydrobrasilon Herzigs¹⁾ ansprechen

Obiger Körper läßt sich mit Jodwasserstoffsäure vollständig entmethylieren, um Tetraoxyderivat, $C_{16}H_{10}O_8 + H_2O$, dem



3, 2', 3'-Trioxyrufindenol

Schmelzp. 250 bis 315° unter langsamer Zersetzung.

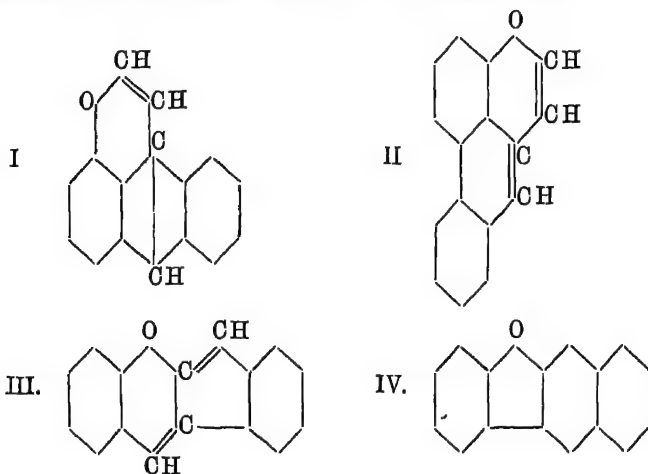
Das Tetraacetylderivat kristallisiert in weißen Nadeln, $C_{24}H_{18}O_9$, Schmelzp. 239 bis 240° .

Ein eigentümliches Verhalten²⁾ zeigt das 3, 2', 3'-Trimethoxyrufinandiol oder Trimethylbrasilon beim vorsichtigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Es wird hierbei entmethyliert und verliert auch 1 Mol Wasser, jedoch ist die erhaltene Verbindung $C_{16}H_8O(OH)_4$ verschieden von dem 3, 2', 3'-Trioxyrufindenol, welches, wie oben erwähnt, durch Wasserabspalten und nachheriges Entmethylieren von 3, 2', 3'-Trimethoxyrufinandiol entsteht. Die beiden Verbindungen können weder stereoisomer noch stellungsisomer sein, denn sie verhalten sich bei der Reduktion völlig verschieden. Während das 3, 2', 3'-Trimethoxyrufindenol beim weiteren Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unangegriffen bleibt, wird die neue

¹⁾ Herzig, *Monatsh. Chem.* **16**, 914 (1895) — ²⁾ Postanedi und Lloyd, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2198 (1903)

Verbindung unter diesen Bedingungen reduziert und liefert einen Körper $C_{16}H_7O(OH)_3$. Destilliert man ferner das 3, 2', 3'-Trimethoxyrufindenc über Zinkstaub, so erhält man flüchtige, undefinierbare Produkte. Die neue Verbindung dagegen liefert hierbei einen schon kristallisierenden Körper $C_{16}H_{10}O$, das Brafan, welcher einiges Interesse bietet, da in ihm ein Umwandlungsprodukt der Muttersubstanz des Brafilins, d. i. des Rufens $C_{16}H_{14}O$, vorliegt.

Kostanecki und Floyd stellen vier mögliche Formeln für den Körper $C_{16}H_{10}O$, für das Brafan, auf, welche sie berücksichtigen müssen. Die Formel wurde experimentell widerlegt. Würde die Verbindung $C_{16}H_{10}O$



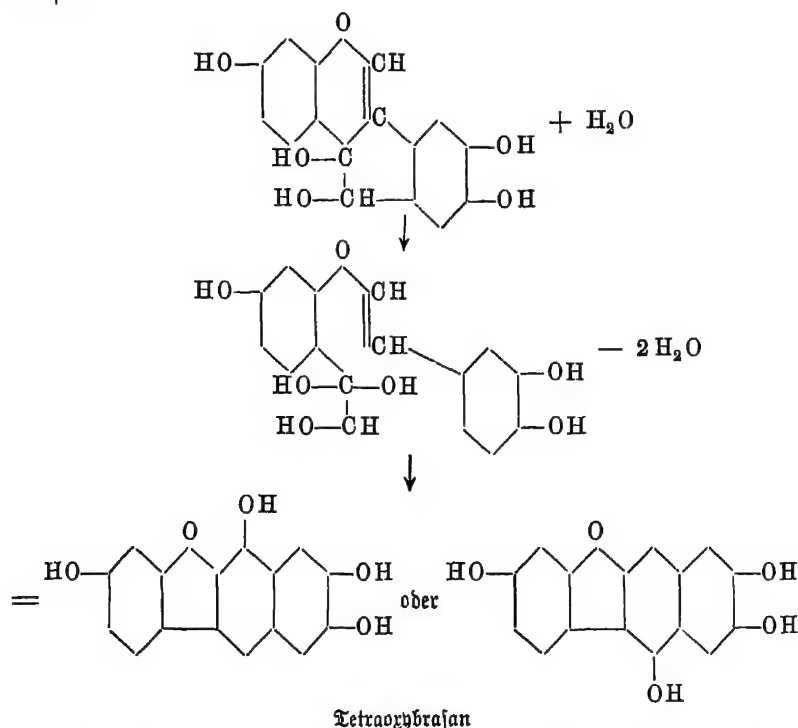
diese Formel besitzen, so müßten ihre gefärbten Derivate Abstammlinge des von Kostanecki¹⁾ dargestellten Anthracumarins sein. Das m -Dyhanthracumarin liefert aber bei der Zinkstaubdestillation nicht einen Körper $C_{16}H_{10}O$ sondern Anthracen. Dieses Ergebnis macht auch die Formel II unwahrscheinlich, da sie denselben sauerstoffhaltigen Ring enthält wie die Formel I, der offenbar die Destillation über Zinkstaub nicht auszuhalten vermag. Gegen Formel III läßt sich der Umstand anführen, daß die Isolierung eines isomeren Körpers $C_{16}H_{10}O$ bis jetzt nicht gelungen ist. Es bleibt somit als wahrscheinlichste Formel für das Brafan die Formel IV, eines β, β -Naphthylenoxydes.

Kostanecki und Floyd nehmen an, daß bei der Bildung des Körpers $C_{16}H_6O(OH)_4$ (Tetraoxybrafan) eine Sprengung des Indauringes an der Stelle vor sich geht, wo er mit dem Chromenringe zusammenstößt. Eine ähnliche Ringsprengung erfolgt ebenfalls (wie unten gezeigt wird) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Hydrationsprodukt des Trimethylbrafilins.

Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure geht dieses unter Aufnahme

¹⁾ Kostanecki, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 3137 (1887)

von 1 Mol Wasser und Verlust von 2 Mol. Wasser über in Tetraoxybrasfan



Dieser Körper und seine Derivate zeigen als Abkömmlinge des α -Naphthols auch dessen Reaktionen, sie lassen sich zu dem entsprechenden Chinon oxydieren.

Kostanecki und Kost¹⁾ untersuchten daraufhin auch die Umwandlungsprodukte des Hämatoxylin. Sie bestätigen die Befunde von Gilbody und Perkin²⁾ betreffend das Tetramethylhämatoxylin, seiner Dehydro- sowie Acetyldehydroverbindung, und bezeichnen das Oxydationsprodukt des Tetramethylhämatoxylin analog dem Brasilinabkömmlinge als 3,4,2',3'-Tetramethoxyrufinandinol. Dieses läßt sich ebenso abbauen, was ebenfalls zu Brasanderivaten führt, welche, der Zinkstaubdestillation unterworfen, Naphthalin ergeben

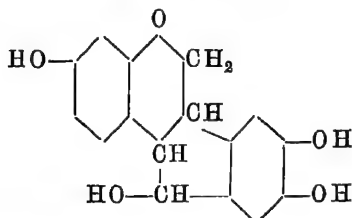
Es ist dieses wichtige Ergebnis eine kräftige Stütze für die aufgestellte Brasanformel.

Kostanecki und Lampe³⁾ stellten auf Grund dieser Abbaureaktionen die Möglichkeit in Aussicht, daß im Brasilin der Semipinssäurerest präformiert vor-

¹⁾ Kostanecki u. Kost, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 36, 2202 (1903) — ²⁾ Gilbody u. Perkin, Proc. chem. soc. 15, 27, Chem. Centralbl. 1899, S. 750 —

³⁾ Kostanecki u. Lampe, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 1674 (1902)

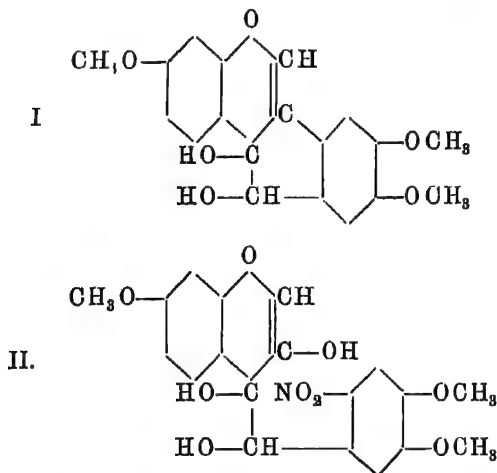
handen sein konnte, und es wäre hiernach die Feuerstein-Kostanedi'sche Formel folgendermaßen zu modifizieren



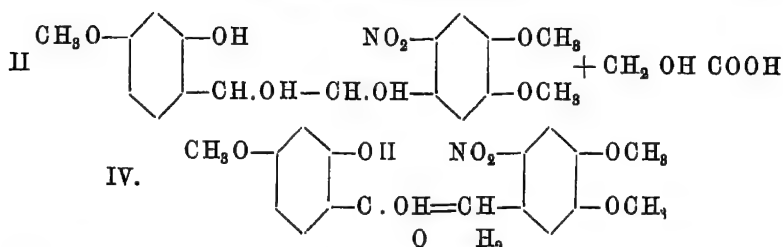
Diese Formel deckt sich mit der von Herzog (siehe S. 182, 201)

E. Bollina, Kostanedi und Tambor¹⁾ untersuchten das Verhalten des Trimethylbrafilons gegenüber Salpetersäure. Sie erhielt einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper $C_{19}H_{19}NO_9$, Schmelz 225° , der in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe löslich ist, beim Erwärmen der alkalischen Lösung tritt Spaltung ein in *p*-Methoxyphenylsäure und zwei neutrale Substanzen, welche Kostanedi und Paul²⁾ als 6-Nitrohomoveratrol, Schmelzp 120° , und Tetramethoxydinitrobenzol, Schmelzp 206° , erkannten. Sie interpretieren diesen Vorgang folgendermaßen

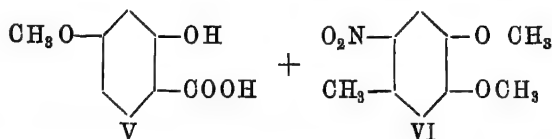
Das Oxydationsprodukt des Trimethylbrafilins (I), das Trimethylbrafilol nimmt beim Eintragen in Salpetersäure 1 Mol. Säure auf unter Sprengung des Indandiolkernes, wobei ein Nitrobafiloltrimethylätherdiol (II) entsteht dieses zerfällt bei der Spaltung mit Alkalien unter Sprengung des γ -Pyranidinkernes in die Verbindung III und Glykolsäure



¹⁾ Bollina, Kostanedi u. Tambor, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 167 (1902). — ²⁾ Kostanedi und Paul, ibid., S. 2609.

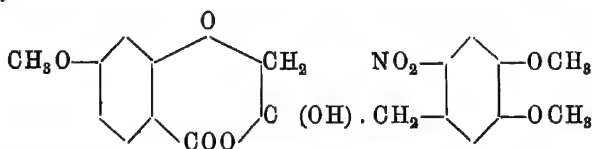


Letztere Verbindung verliert 1 Mol. Wasser und liefert die Verbindung IV, welche ihrerseits unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser in p-Methoxyfalsichsäure V



und 6-Nitrohomoveratrol VI übergeht.

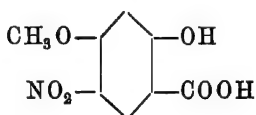
W. S. Perkin¹⁾ erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylbrafilon einen Körper, welcher sich in alkalischer Lösung in p-Methoxyfalsichsäure und zwei neutrale Substanzen vom Schmelzp. 118 und 206° spaltet. Diesem Körper $C_{19}H_{10}O_8N$ dürfte wahrscheinlich folgende Formel zukommen



Nitrohydroxydihydroditrimethylbrafilon

Die Substanz vom Schmelzpunkt 118° dürfte als Nitrohomoveratrol aufins²⁾, die Substanz vom Schmelzp. 205 bis 206° als ein Dinitrohomocatechin anzusprechen sein.

Aus den mit Salpetersäure entstandenen Spaltungsprodukten isolierte Perkin ferner Nitromethoxyfalsichsäure, $C_8H_7O_6N$, Schmelzp. 230°



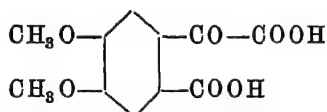
Das Verhalten des Tetramethoxyhämatoxyllons gegenüber Chlorure, Kaliumpermanganat und Salpetersäure ist ein ganz analoges, und die Spaltungsprodukte entsprechen denen des Trimethylbrafilons

¹⁾ W. S. Perkin, Proc. chem. soc. 18, 147 Chem. Centralbl. 1902, II, 216 — ²⁾ Ann. Chim. Phys. 13, 480 (1898) Chem. Centralbl. 1908, I, 1023

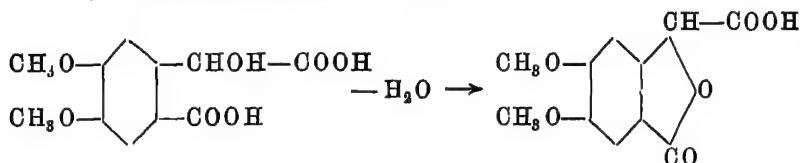
Herzig und Pollat¹⁾ erhielten beim Behandeln von Tetramethylhämatoglylin mit Salpetersäure ein Dinitroderivat, $C_{20}H_{20}O_{12}N_2$, Schmelzp. 187 bis 192°, welches sich auch ganz analog in alkalischer Lösung in 6-Nitrohomoveratriol, 4,5,4',5'-Tetramethoxy-2,2'-dinitrobibenzyl und in die von Perkin und Yates schon isolierte 2-Carboxy-5,6-dimethoxyphenoxycarbonsäure spaltet. Die Spaltung kann bis zur p-Methoxysalicylsäure gehen.

W. S. Perkin jun.²⁾, welcher den Abbau des Trimethylbrasillons weiter studierte, stellte fest, daß bei der Oxidation dieses Körpers mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur außer m-Hemipinsäure, 2-Carboxy-5-methoxyphenoxycarbonsäure und Brasilsäure noch vier andere Säuren entstehen und sich aus den Mutterlaugen isolieren lassen. Es sind dies

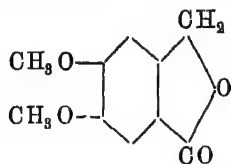
I. Dimethoxycarboxybenzylameisensäure:



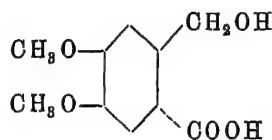
Schmelzp. 150°, welche beim Erhitzen auf 200° in eine neue Säure $CHO-C_6H_2(OCH_3)_2COOH$, Schmelzp. 212° (zerf.), wahrscheinlich Metaopiansäure übergeht. Reduziert man die Dimethoxycarboxybenzylameisensäure mit Natriumamalgam, so entsteht das Lacton der Dimethoxycarboxy-mandelsäure, $C_{11}H_{10}O_6$, Schmelzp. 207°



Erhitzt man das Lacton über seinen Schmelzpunkt, so geht es in m-Mefonin über, $C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzp. 155 bis 156°



m-Mefonin, Lacton

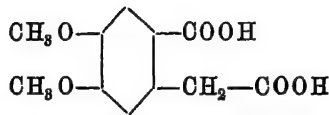


m-Mefoninsäure

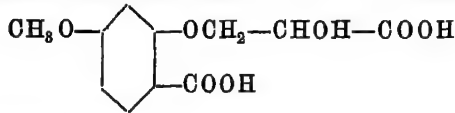
dieses liefert mit Oxidationsmitteln quantitativ m-Hemipinsäure.

II Dimethoxycarboxybenzylameisensäure, $C_{11}H_{12}O_6$, Schmelzp. 214° (zerfällt)

¹⁾ Herzig und Pollat, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 399 (1903) —
²⁾ W. S. Perkin jun., Journ. chem. soc. 81, 1008 (1902)

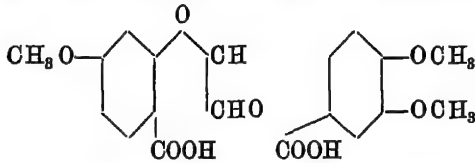


III Methoxycarboxyphenoxymethsäure, $C_{11}H_{10}O_7$, Schmelzp. 216° :



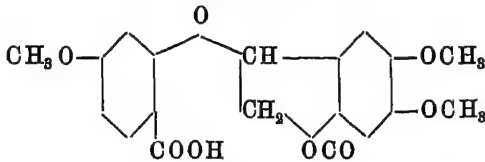
welche den Reforschkern enthält.

IV. Brasilsäure, $C_{19}H_{18}O_9$, Schmelzp. 208 bis 210° .

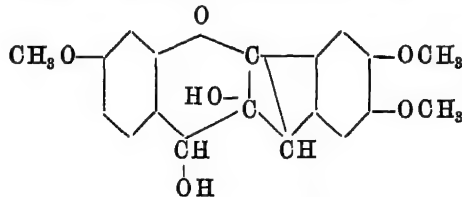


Phenylhydrazin wirkt auf diese Säure ein unter Bildung von Anhydrobrasilsäurephenylhydrazon, $C_{25}H_{22}O_7N_2$, Schmelzp. 227° :

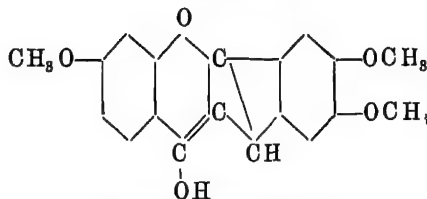
Reduziert man Brasilsäure mit Natriumamalgam, so entsteht das Lacton der Dehydrobrasilsäure, $C_{19}H_{18}O_8$, Schmelzp. 227° .



Gilbody und Perkin¹⁾, welche auf Grund dieser Abbauprodukte dem Trimethylbrasilon und dem Anhydroderivate folgende Formeln zuerteilen:



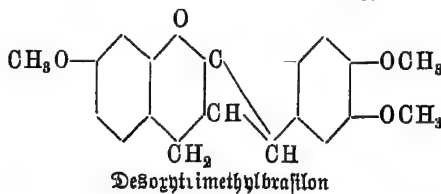
Trimethylbrasilon



Anhydrotrimethylbrasilon

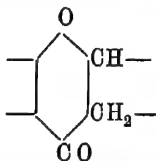
¹⁾ Gilbody und Perkin, Journ. chem. soc. 81, 1040 (1902)

stellten fest, daß durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Trimethylbrafflon unter Reduktion eine Verbindung $C_{19}O_{18}H_4$, Schmelzp. 173°



entsteht.

Gegen die von v Kostanecki und von W. S. Berlin für das Oxydationsprodukt des Trimethylbrafflons aufgestellten Formeln äußern Herzig und Pollak ihr Bedenken. Es muß gegen beide Formeln in Erinnerung gebracht werden, daß bis jetzt in keiner Weise die angenommenen Hydroxylgruppen nachgewiesen werden konnten. Bei den Acetylierungsversuchen erhält man stets unter Verlust von 1 Mol. Wasser Acetyltrimethyldehydrobrafflin, oft neben unverändertem Trimethylbrafflon¹⁾. Der Fall liegt ähnlich bei dem Nitroderivate. Ein weit wichtigeres Verhalten, welches die angegebenen Diolformeln nicht klar zum Ausdruck bringt, ist die Reaktionsfähigkeit des Trimethylbrafflons²⁾ mit Hydroxylamin. Auch das Nitrotrimethylbrafflon, sowie das Tetramethylhämatoxylon³⁾ zeigen diese Reaktionsfähigkeit, wobei Substanzen entstehen, welche die Zusammensetzung der Oxime besitzen. Das Oxim des Nitrotrimethylbrafflons läßt sich auch glatt mit Säure in seine Komponenten spalten. Diese Tatsache hat einige Analogie mit der Passivität des γ -Pyronfernes gegenüber Hydroxylamin, welche jedoch aufgehoben wird, wenn der γ -Pyronfernerdibromiert ist, ähnlich den Flavanonderivaten



Dieser Umstand würde für das Vorhandensein eines solchen Kernes im Trimethylbrafflon sprechen

Herzig und Pollak²⁾ erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylbrafflon einen Körper $C_{19}H_{19}O_6N$, Schmelzp. 203 bis 205° , welcher die Zusammensetzung eines Oxims hat und dessen Acetylderivat, $C_{21}H_{21}O_7N$, bei 179 bis 182° schmilzt

Nitro- β -trimethylbrafflonoxim, $C_{19}H_{20}O_2N_2$, Schmelzp. 159 bis 162° ⁴⁾, regeneriert mit Säure die Komponenten

Acetyltetramethylhämatoxylonoxim, $C_{22}H_{28}O_3N$, Schmelzp. 179 bis 183° .

¹⁾ Herzig u. Pollak, Monatsch f. Chem. 23, 175 (1902) — ²⁾ Dieselben, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 36, 898 (1903) — ³⁾ Dieselben, ibid. 36, 8713 (1903). — ⁴⁾ Dieselben, ibid. 36, 2319 (1903)

Während Trimethylbrasilon und Tetramethylhämatoxylon mit Hydroxylaminchlorhydrat Verbindungen liefern, welche der Zusammensetzung nach als Oxime aufgefaßt werden müssen, konnte bis jetzt kein Phenylhydrazinderivat dieser Körper erhalten werden, vielmehr stellten Perkin und Gilbody¹⁾, wie schon oben erwähnt, fest, daß bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und Eisessig auf Trimethylbrasilon Reduktion eintritt unter Bildung von Desoxytrimethylbrasilon, $C_{16}H_9O(OCH_3)_3$. Herzog und Pollak²⁾ indeffen zeigten, daß, wenn die Einwirkung bei Wasserbadtemperatur vorgenommen wird, ein stickstoffhaltiges Produkt erhalten werden kann, welches die Zusammensetzung eines Hydrazons weniger 1 Mol Wasser besitzt $C_{22}H_{18}N_2O(OCH_3)_3$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 239 bis 242°. Die neue Verbindung ist nicht mehr acetylierbar, und es dürfte vermutlich unter Wasserabspaltung Ringschluß eingetreten sein. Die einfachste Erklärung für die Bildung des Desoxyderivates von Perkin wäre die, daß sich zuerst die stickstoffhaltige Verbindung $C_{26}H_{22}N_2O_4$ bildet, welche dann unter Reduktion in die Verbindung $C_{16}H_{18}O_4$, in Stickstoff und C_8H_8 gespalten wird.

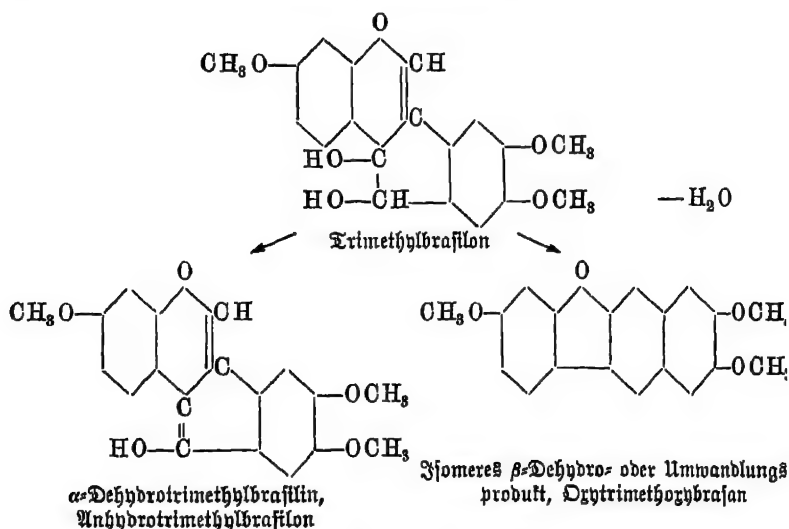
Diese Annahme muß jedoch zurückgewiesen werden, da durch Behandeln der gelben stickstoffhaltigen Substanz mit Phenylhydrazin und Eisessig kein Desoxytrimethylbrasilon erhalten werden konnte, sondern der Körper sich unverändert zurückhalten. Hierdurch wird die Auffassung nahe gelegt, daß Trimethylbrasilon in zwei Formen existieren kann, und daß für die Reduktion vielleicht nur die Enolform geeignet ist, während die Bildung des Phenylhydrazinderivates der Ketoform zufällt.

Auch das Tetramethylhämatoxylon³⁾ liefert mit Phenylhydrazin und Eisessig bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ein stickstoffhaltiges Produkt, $C_{22}H_{12}N_2O(OCH_3)_4$, welches in gelben Nadeln kristallisiert und bei 234 bis 237° schmilzt. Diese stickstoffhaltigen Produkte werden ebenfalls erhalten, wenn man die Oxime mit Phenylhydrazin und Eisessig erwärmt, es tritt hierdurch der enge Zusammenhang zwischen der Oximbildung und der Bildung der stickstoffhaltigen Phenylhydrazinderivate deutlich hervor. Obschon letztere nicht acetylierbar sind, so kann man durch vorherige Reduktion mit Zinkstaub und Acetylieren, oder durch reduzierende Acetylierung aus dem Trimethylbrasilonderivate einen Körper, $C_{22}H_{14}N_2O(OCH_3)_3(C_2H_5O)$, Schmelzp. 214 bis 217°, erhalten, welcher nach dem Verseifen mit Ferrichlorid behandelt in den ursprünglichen gelben Körper zurückverwandelt wird.

Der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach liegt ein dihydriertes Produkt vor.

Wie schon gezeigt wurde, entstehen die Dehydroderivate aus dem Trimethylbrasilon durch einfache Wasserabspaltung, während die isomeren Dehydrokörper, die sogenannten Umwandlungsprodukte, sich nach v. Kostaneck⁴⁾ derart bilden, daß an Trimethylbrasilon sich 1 Mol Wasser anlagert und darauf 2 Mol Wasser abgespalten werden.

¹⁾ Perkin u. Gilbody, Journ. chem. soc. 81, 1040 (1902) — ²⁾ Herzog u. Pollak, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 2166 (1905) — ³⁾ Dieselben, ibid. 39, 265 (1906)



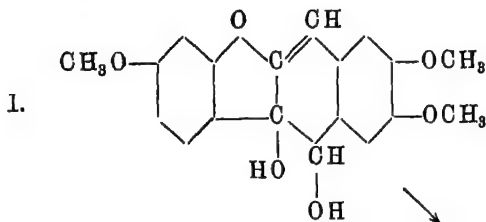
Während die Bildung der Dehydroderivate sich mit alkalischen Agenzien oder beim Acetylieren vollzieht, so findet die Umwandlung in die isomeren Körper vorzugsweise mit Säuren in der Wärme statt.

Läßt man aber auf Trimethylbrafilon kurze Zeit Schwefelsäure in der Kälte einwirken, so wird nach Herzog und Pollat¹⁾ kein Wasser abgespalten sondern man erhält einen Körper $\text{C}_{16}\text{H}_2\text{O}_8(\text{OCH}_3)_8$ vom Schmelzp. 170 bis 173°, welcher mit dem Ausgangsprodukte isomer ist. Beim Acetylieren liefert es jedoch das β -Acetyldehydrotrimethylbrafilin vom Schmelzp. 183 bis 185°.

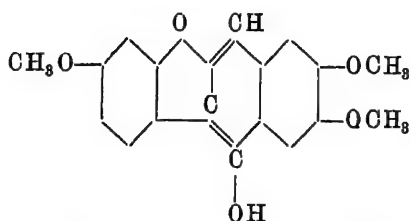
Bei längerer Einwirkung der Schwefelsäure in Gegenwart von Alkohol wird das isomere Umwandlungsprodukt ebenfalls in das β -Dehydroprodukt übergeführt.

Ganz ähnlich liegen diese Verhältnisse beim Tetramethylhämatoxylin, dessen isomeres Produkt bei 165 bis 167° schmilzt.

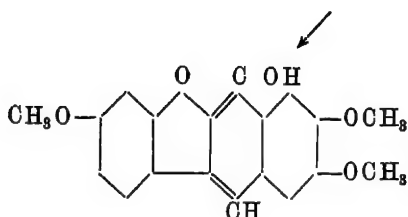
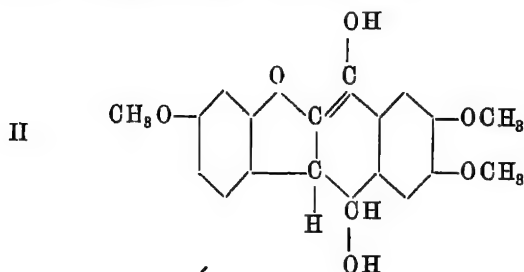
Herzog und Pollat²⁾ nehmen an Hand der Trimethylbrafilonformel Postanediis für das isomere β -Derivat die Formeln I und II als möglich an, welche unter Verlust von 1 Mol. Wasser in die Brafsanderivate übergehen.



af, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 631 (1904) — Chem. 25, 871 bis 893 Chem. Centralbl. 1904, II,

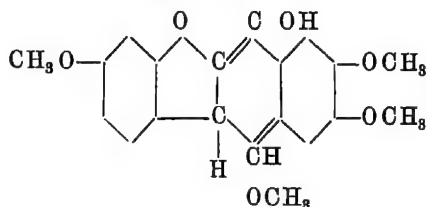


Für die Dehydroderivate nach Kostanedi



Das Umwandlungsprodukt des Trimethylbraffolons ist in bezug auf eine Hydroxylgruppe stark sauer und infolgedessen leicht methylierbar. Der hierbei entstehende leicht verseifbare Äther ist aber selbst bei längerem Erhitzen mit Anhydrid und Natriumacetat nicht acetylierbar, noch spaltet er Wasser ab.

Diese Tatsachen lassen sich nur mit der Annahme deuten, daß durch die Alkylierung die abzusplittende Hydroxylgruppe fixiert wird. Die Nichtacetylierbarkeit kommt aber auch so nicht zum Ausdruck und müßte wohl in einer tautomeren Formel ihre Erklärung suchen:



Zieht man diese Annahme in Betracht, so drängt sich die Frage auf, warum diese Erscheinung nicht auch bei den β -Dehydro- oder Braffanderivaten stattfindet.

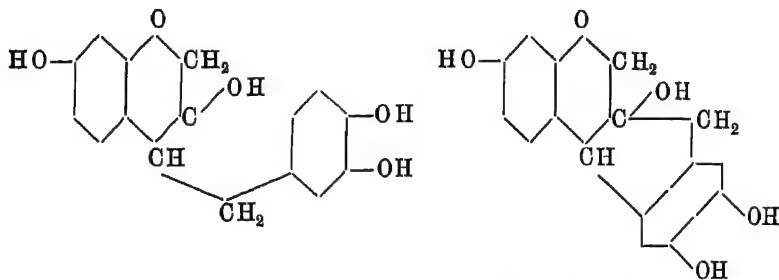
Herzig und Pollat¹⁾ haben noch andere Formelbilder herangezogen, ohne jedoch ein solches zu finden, welches mit der Auffassung der β -Dehydroderivate als Brafsanabkömmlinge in gute Übereinstimmung gebracht werden könnte.

Herzig und Pollat¹⁾ besprachen seinerzeit die Möglichkeit, daß Brafslein die doppelte Formel $(C_{16}H_{19}O_5)_2$ haben könnte, und damit wäre auch eine Erklärung der Nichtreduzierbarkeit zum Brafflin, wie bisher angenommen wurde, gegeben und ein Analogon zum Indigotin geschaffen.

Die Beziehungen zwischen dem Brafflin und dem Farbstoff Brafslein sind jetzt durch Herzig und Pollat²⁾ definitiv dahin aufgeklärt worden, daß die beiden Körper im Verhältnis eines Leukokörpers zum Farbstoff zueinander stehen, das Brafslein, welches aus dem Brafflin durch Entfernung von zwei Wasserstoffatomen entsteht, läßt sich wieder leicht zu Brafflin reduzieren. Es ist somit eine der Hauptstützen gegen die chinoide Struktur gefallen.

Herzig und Pollat³⁾ erhielten nämlich bei der reduzierenden Acetylierung des Brafsleins das Tetraacetylbrafflin vom Schmelzp 143 bis 145°, welches mit dem aus Brafflin direkt erhaltenen Tetraacetylbrafflin identisch ist.

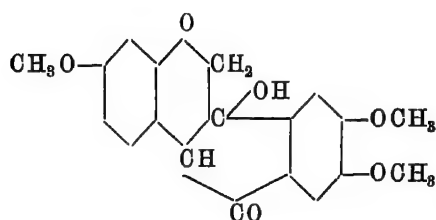
Diese Forscher geben, gestützt auf die bis jetzt bekannten Tatsachen und namentlich auf die Ketonnatur des Trimethylbrafflons, jeder Brafflinformel, welche diese Ketonnatur des Brafflinoxydationsproduktes möglich macht, den Vorzug. Sie schlagen aus diesem Grunde⁴⁾ für Brafflin eine ähnliche Konfiguration vor, wie Pfeiffer⁴⁾:



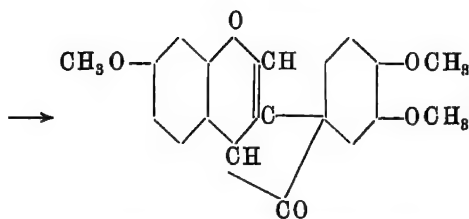
Pfeiffer'sche Formel

Nach Herzig und Pollat⁵⁾ erklärt sich der Übergang in die α -Dehydroverbindung wie folgt

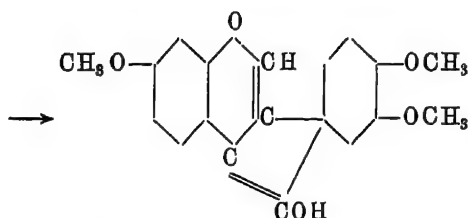
¹⁾ Herzig u. Pollat, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 36, 398 (1903) — ²⁾ Dieselben, ibid. 36, 3951 (1903) — ³⁾ Dieselben, ibid. 39, 267 (1906). — ⁴⁾ Pfeiffer, Chem. Zeitschr. 3, 380, 420 (1904) — ⁵⁾ Herzig und Pollat, Monatsb. f. Chem. 27, 1906, S. 748



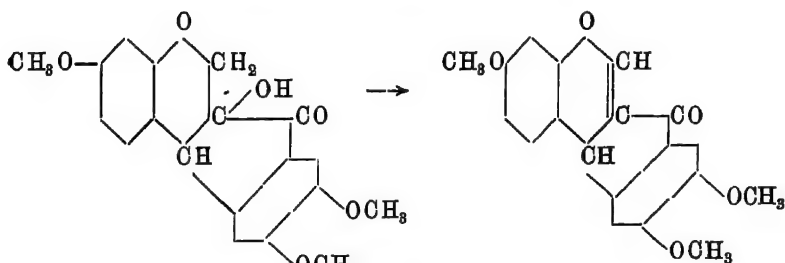
Trimethylbrafflon



Ketoform der α -Dehydroverbindung



Enolform der α -Dehydroverbindung

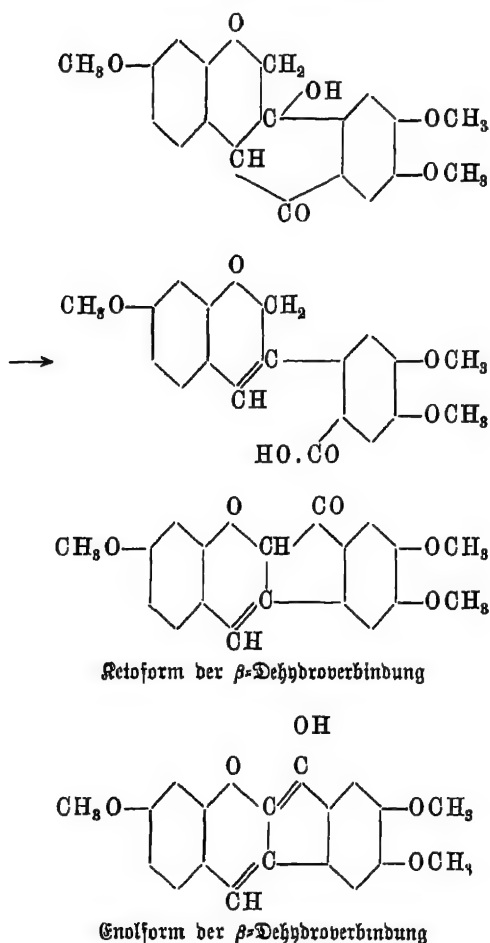


Trimethylbrafflon nach Pfeiffer

Ketoform der α -Dehydroverbindung

Wie man sieht, leidet die Formel Pfeiffers an dem Nachteil, daß sie den Übergang in die Enolform nicht ungezwungen erklärt, da die CO -Gruppe kein benachbartes Wasserstoffatom vorfindet.

Für das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrafflons (mit konzentrierten Säuren) läßt sich ebenfalls eine Konstitutionsformel ableiten, welche allen Eigenschaften Rechnung trägt und es auch deutlich macht, weshalb der Äther bzw. Ester dieses Umwandlungsproduktes kein Wasser abzuspalten vermag, daher kein β -Dehydrotrimethylbrafflon liefern kann



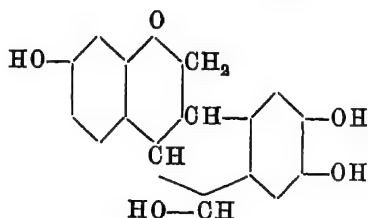
Auch die Pfeiffer'sche Formel leitet das Umwandlungsprodukt von einem carboxylierten Derivate ab. Die Konfiguration leidet wiederum unter dem Übelstande, daß die CO -Gruppe kein benachbartes Wasserstoffatom besitzt, und daher eine Enolformel nicht ungezwungen gegeben werden kann.

Aus der Tatsache, daß Trimethylbrafilin glatt zu Trimethylbrafilon verwandelt wird, Tetramethylbrafilin hingegen kein Brafilon gibt, muß jedenfalls der Schluß gezogen werden, daß die vierte Hydroxylgruppe, welche sich nur schwierig methylieren läßt, bei der Oxydation in Mitleidenschaft gezogen wird.

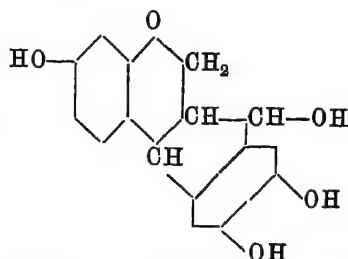
Herzig und Pollak¹⁾ glauben aus diesem Grunde ihre zuerst vor-

¹⁾ Herzig und Pollak, Monatsh. f. Chem. 27, 1906, S. 743.

geschlagenen Formeln modifizieren zu müssen, ebenso auch, in Anlehnung an ihre Formel, die Formel von Pfeiffer, so daß wir gegenwärtig zu den Formeln von Feuerstein und Kostanedi und W. S. Perkin die Formeln von Herzig und von Pfeiffer stellen müssen.



Herzigs Brasfilin-formel



Pfeiffer'sche Brasfilin-formel verändert durch Herzig und Pollat

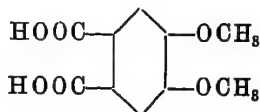
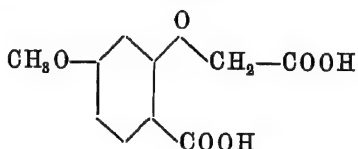
(Herzigs Formel deckt sich jetzt mit der von Kostanedi-Lampe, S. 190)

Die Pfeiffer'sche Formel, welche, wie man sieht, etwas abgeändert wurde, läßt auf diese Weise auch die Bildung der Keto- und Enolformen der α - und der β -Dehydroverbindungen leicht erkennen.

Im Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasfilons kommt in der für diese Verbindung gegebenen Formulierung die stark saure OH-Gruppe, welche wir in einer Carboxylgruppe finden, klar zum Ausdruck. Sie läßt sich alkalisch oder mit Alkohol und Salzsäure alkylieren. Ferner kann sie bei Gegenwart von Phenolphthalein scharf titriert werden. Aus diesem Verhalten muß auf eine Carboxylgruppe geschlossen werden. Die Äther bzw. Ester sind auch leicht wieder verseifbar.

Hydroxylamin ist ohne Wirkung. Phenylhydrazin reduziert das Umwandlungsprodukt nicht; Zinkstaub ist ebenfalls ohne Wirkung

W. S. Perkin und R. Robinson¹⁾ unterwerfen die Perkin-Gilbodsche Brasfilin-formel einer kritischen Untersuchung. Aus der Entstehung von 2-Carboxy-5-methoxyessigsäure und Hemipinsäure.



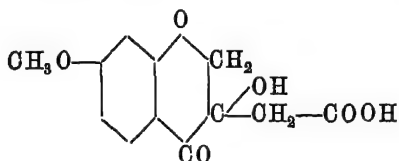
bei der Oxydation von Trimethylbrasfilin, $C_{10}H_{20}O_6$, folgt, daß Trimethylbrasfilin die Komplexe

¹⁾ W. S. Perkin u. Robinson, Journ. chem. soc. 93, 489 W. S. Perkin, Engels u. Robinson, ibid 93, 1115 (1908)

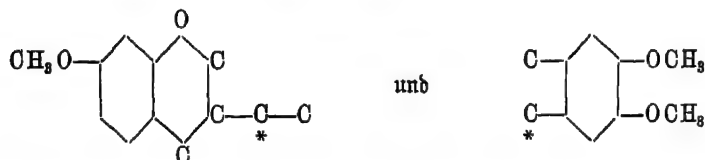


enthält, welche jedoch ein Kohlenstoffatom gemeinsam haben müssen, da die Summe der Kohlenstoffzahl C_{20} beträgt.

Aus der Bildung der Brasilsäure einerseits, deren Konstitution diese Forscher durch die Synthese ihres Anhydroderivates unzweideutig bewiesen haben

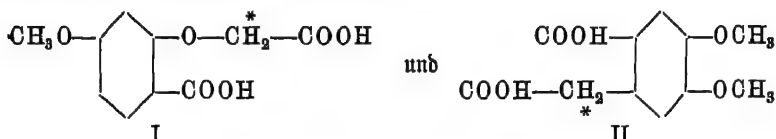


sowie der Metahemipinsäure andererseits muß man jedenfalls den Schluß ziehen, daß im Brafilin die Gruppierungen:



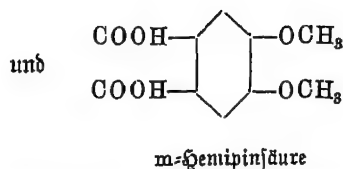
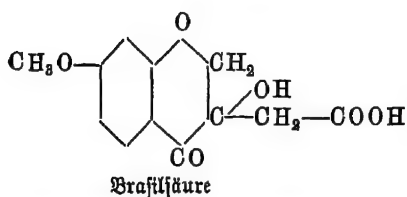
vorhanden sind, welche im Molekül so ineinander greifen, daß sie die mit * bezeichneten C-Atome gemeinsam haben.

Da unter den Abbauprodukten von Trimethylbrasilin mit Kaliumpermanganat neben der 2-Carboxy-5-methoxyphenoxycarbonsäure I auch die 2-Carboxy-4, 5-dimethoxyphenyleffigsäure II.

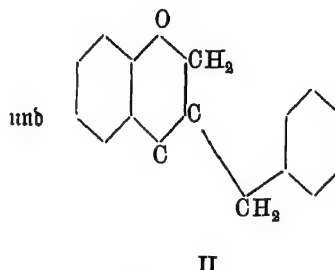
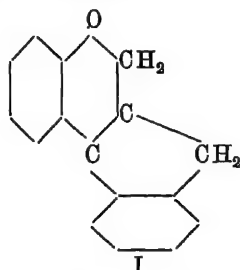


aufgefunden wurde und beide Säuren die Gruppe CH_2 enthalten, muß ebenfalls angenommen werden, daß im Brafilinmolekül diese Gruppen vorhanden sind, da wir bis jetzt noch keinen Fall kennen gelernt haben, daß eine CH_2 -Gruppe bei einem Oxydationsprozesse entsteht.

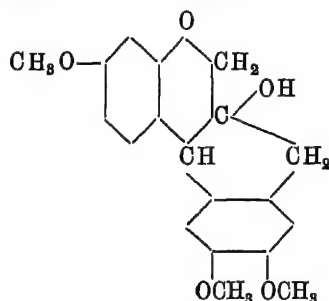
Trimethylbrasilin muß sich nun aus den beiden Komplexen



aufbauen und zwar so, daß es der oben genannten Bedingung genügt. Es liegen dafür zwei Möglichkeiten vor

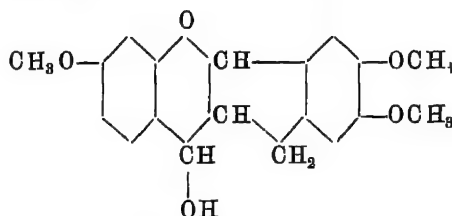


Selbstfalls dürfte die zweite Möglichkeit nicht sehr wahrscheinlich sein, so daß für Brasilintrimethyläther die Formel



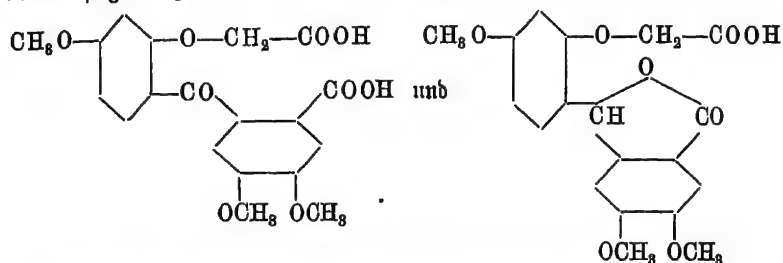
entwickelt werden kann

Wie man sieht, ist diese Formel identisch mit der Formel von Pfeiffer-Aus der früheren Perkinschen Formel:



Ihr Trimethylbrasilin mußten für die Brasilinsäure und das Lacton der Dehydrobrasilinsäure die oben auf Seite 193 angegebenen Konstitutionsformeln abgeleitet werden — Aus der Brasilinformel nach Pfeiffer-

Perkin muß man jedoch für Braßlininsäure und Dehydrobraßlininsäure-lacton folgende Formeln ableiten:

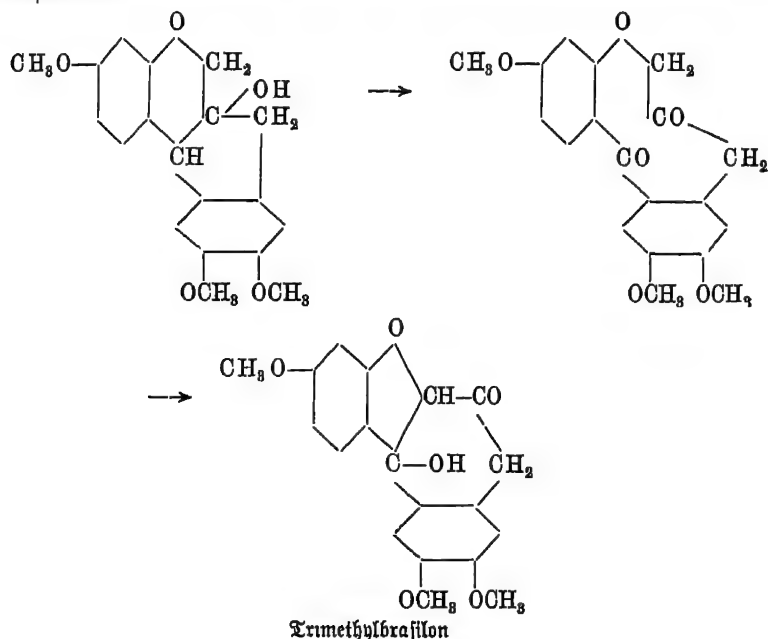


Letztere Annahme wurde durch die Synthese dieser beiden Körper glänzend bestätigt (siehe unten).

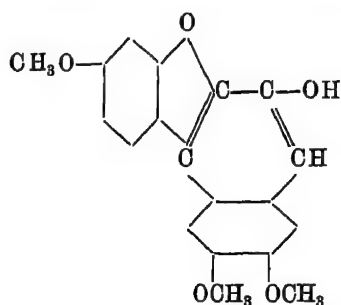
Auch die Synthese der Hämatoglylinsäure beweist die enge Verwandtschaft des Hämatoglylins mit dem Braßlin, ersteres ein Pyrogallol- und Brenzcatechinabkömmling, letzteres ein Derivat des Resorcins und Brenzcatechins.

An Hand ihrer neuen Konstitutionsformel erklären nun Perkin und Robinson (l. c.) die Bildung des Trimethylbraßlons folgendermaßen:

Durch Drydation des Trimethylbraßlins mit Chromsäure werden unter Ringsprengung die Gruppe $-\text{COH}$ sowie die CH -Gruppe intermediär in die Carbonylgruppen verwandelt. Das intermediär gebildete Diketon, welches jedoch unbeständig sein muß, geht unter Aldolkondensation in das Trimethylbraßlon über

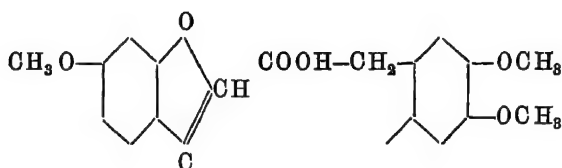


Dem Anhydrottrimethylbrafilon läme folgende Struktur zu.

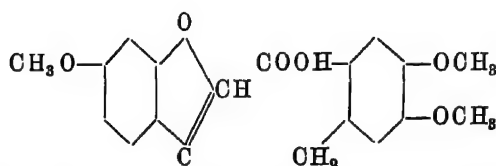


Es erscheint als Abkömmling des β -Naphthols und zeigt auch dessen Reaktionen, so kuppelt es mit Diazokörpern unter Bildung von Farbstoffen, welche denen des β -Naphthols ähnlich sind.

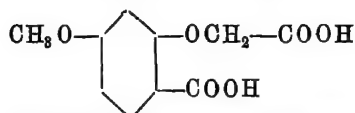
Dem Umwandlungsprodukte des Trimethylbrafilons erteilen diese Forscher folgende Strukturformeln:



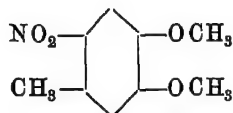
der



Durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Trimethylbrafilon entsteht, wie schon gezeigt wurde, Nitrohydroxydihydrotrimethylbrafilon¹⁾, welches in alkalischer Lösung in Nitrohomoeratrol und p-Methoxyphenylsäure gespalten wird. Oxidiert mit Permanganat liefert es



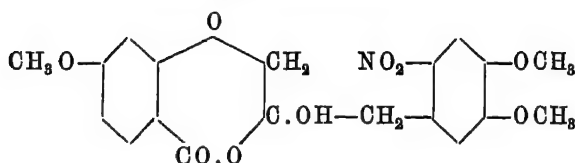
2-Carboxy-5-methoxyphenylacetic acid



Nitrohomoeratrol

Es würde daher dem Nitrohydroxydihydrotrimethylbrafilon folgende Formel zukommen

¹⁾ Journ. chem. soc. 81, 1049 (1902)



Optisches Verhalten.

Daß Hämatoxylin und Brafilin optisch aktiv sind, ist schon lange bekannt. Herzog und Pollak¹⁾ konnten nachweisen, daß Acetyltrimethylbrafilin, sowie Acetyltetramethylhämatoxylin optisch aktiv sind, wie dies auch zu erwarten war.

Acetyltrimethylbrafilin $[\alpha]_D$ in Eisessig . . . 125° 54' 50''
und 128° 14'

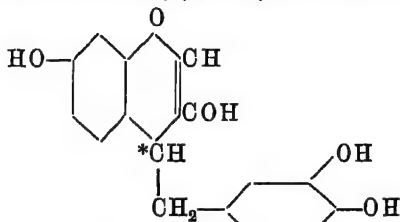
Acetyltetramethylhämatoxylin $[\alpha]_D$ in Eisessig . . . 151° 28' 32''
und 152° 11' 14''

Tetraacetylbrafilin $[\alpha]_D$ in Eisessig . . . 75° 26' 30''

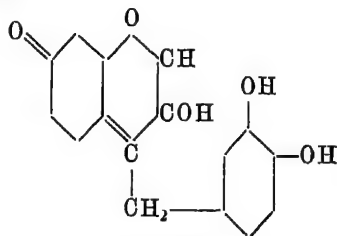
Durch reduzierende Acetylierung . . . 76° 24' 31''

Bei den meisten Umwandlungen des Brafilins wurden inaktive Derivate erhalten.

Die Feuerstein-Kostaneckische Formel besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (mit * bezeichnet), welches beim Übergang in Braflein verschwindet. Herzog und Pollak sind daher der Meinung, daß falls Braflein oder das durch die reduzierende Acetylierung aus diesem entstandene Tetraacetylbrafilin optisch aktiv erkannt werden, die Feuerstein-Kostaneckische Formel an Wahrscheinlichkeit verlieren würde



Brafilin (Feuerstein-Kostaneck)



Braflein

Die optische Aktivität des durch reduzierende Acetylierung entstandenen Tetraacetylbrafilins spricht demnach nicht zugunsten der Feuerstein-Kostaneckischen Formel.

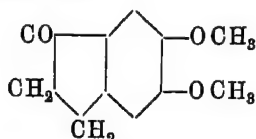
Konstitution und Synthesen von Brafilinspaltungsprodukten sowie von Körpern, welche dem Brafilin nahe verwandt sein dürften.

W. S. Perkin und R. Robinson²⁾ kondensierten in der Absicht, brafilin-ähnliche Körper zu erhalten, Veratrumaldehyd mit Essigester, die erhaltene

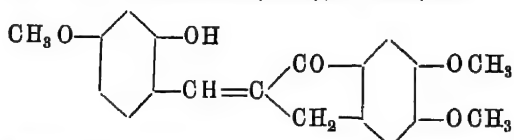
¹⁾ Herzog u. Pollak, Monatsh. f. Chem 27, 743 (1906) — ²⁾ Perkin

u. Robinson, Proc. chem soc 22, 160 bis 161 Chem. Centralbl 1906, II, S 882 Journ chem soc. 91, 1073 (1907)

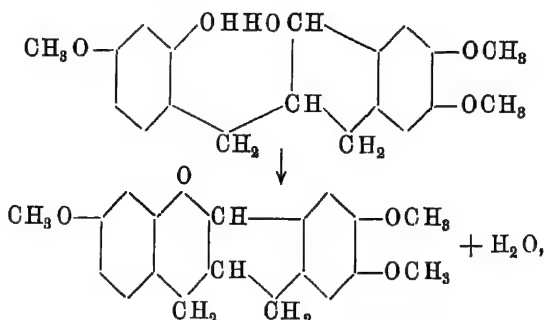
insäure wurde durch Reduktion mit Natriumamalgam in die 3,4-Dimethoxyphenylpropionsäure ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) verwandelt. Diese Säure geht durch Kondensation ihres Chlorides in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Dimethoxyhydrindon über



Letzteres wird mit p-Methoxyfalsichaldehyd kondensiert:



Dieses Kondensationsprodukt liefert nach der Reduktion und Wasserspaltung ein Hydrindochromanderivat:



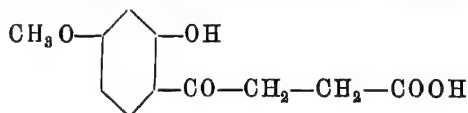
des vom Trimethylbrasilin durch einen Mindergehalt von einem Sauerstoffatom verschieden ist

Wie leicht ersichtlich ist, führt diese Synthese zu Produkten, deren Formeln der früheren Brasilinformel von Perkin-Gilbody nahe verwandt sind.

Wie jedoch S. 203 gezeigt wurde, ist diese Formel von Perkin wieder geändert worden

Synthese der Anhydrobrasilsäure.

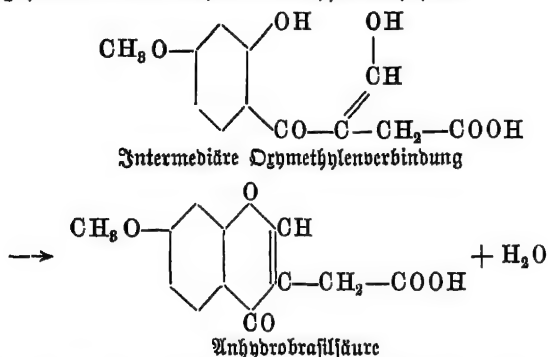
Perkin und R. Robinson¹⁾ kondensieren Resorcindimethyläther mit nsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Unter Abspaltung Methylgruppe bildet sich 2-Hydroxy-4-methoxybenzoylpropionsäure



¹⁾ Perkin und Robinson, Journ. chem. soc. 93, 506, 509 (1908)

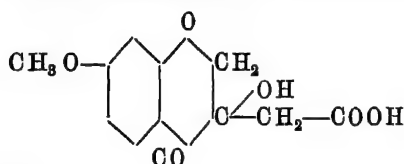
welche identisch ist mit dem Spaltungsprodukte aus Anhydrobrafsäure in Baryt.

Behandelt man den 2-Hydroxy-4-methoxybenzoylpropionsäuremethylester mit Ameisensäureester und metallischem Natrium, so findet Kondensation und Ringbildung statt und man erhält die Anhydrobrafsäure



identisch mit dem Abbauprodukte aus Trimethylbrafin.

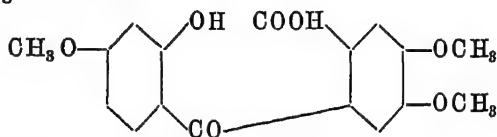
Es ist hiermit auch die Konstitution der Brafsäure



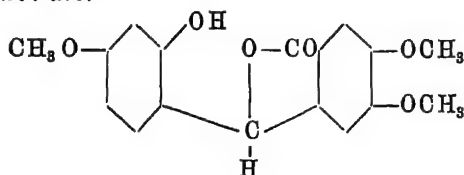
unzweideutig bestimmt.

Synthese des Dihydrobrafilinsäurelaktons

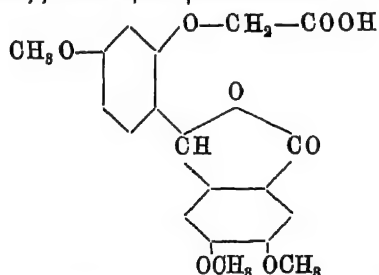
m-Hemipinsäureanhydrid wurde unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid mit Resorcindimethyläther kondensiert, wobei unter Verseifung die o-ständigen Methoxylgruppe 2'-Hydroxy-4', 4, 5-trimethoxy-2-benzoylbenzoesäure gebildet wird:



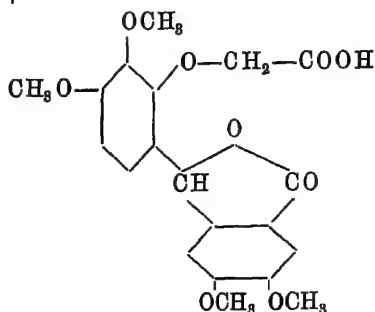
Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht letztere in 2-m-Methoxy-5-methoxyphenol über:



Dieses, mit Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali behandelt, liefert nach dem Ansäuern das Dihydrobrafilinsäurelaktone.

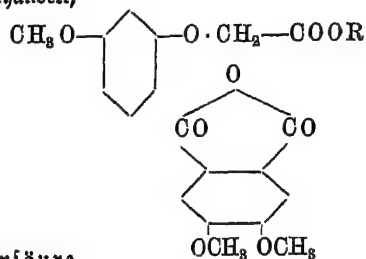


Auf ganz analogem Wege erhielten Perkin und Robinson das Dihydrohämatogrylinsäurelaktone

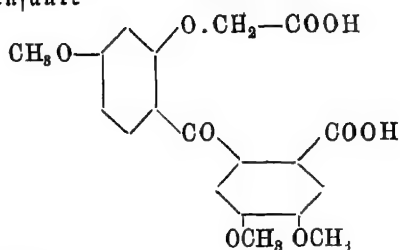


Synthese der Brafilinsäure

Wird 3-Methoxyphenoxycarbonsäureester mit m-Hemipinsäureanhydrid und Aluminiumchlorid behandelt,



so entsteht Brafilinsäure



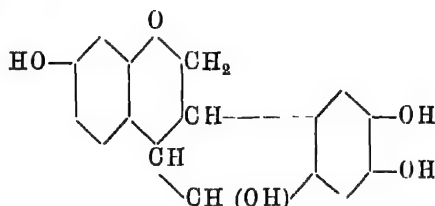
identisch mit der Brafilinsäure, die aus Trimethylbrafilin durch Oxidation mit Permanganat erhalten wird.

Durch die schönen Synthesen dieser Körper ist nun die Konstitution der äußerst wichtigen Spaltungsprodukte des Trimethylbrafilins endgültig festgestellt worden.

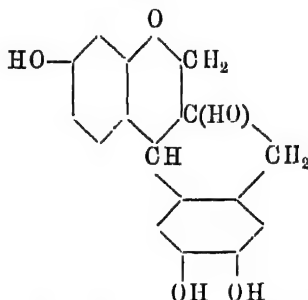
Zur Konstitution des Brafilins und des Hämatoxylins

Gibt man der Kostanecki-Lampe'schen¹⁾ Formel gegenüber der von Feuerstein und Kostanecki (S. 179) aufgestellten den Vorzug, so ist sich heute bloß noch zwei Konstitutionsformeln gegenüber, die sich selbst einander nicht sehr bedeutend unterscheiden. Die Formel von Kostanecki-Lampe deckt sich mit derjenigen, die von Herzog²⁾ in letzter Zeit vorgeschlagen wurde.

Perkin und Robinson³⁾ bekräftigten (wie oben erwähnt) auf Grund ihrer letzten Arbeiten, wobei sie sich besonders auf die Ergebnisse der Synthese der wichtigen Spaltungsprodukte stützten, eine Formel, welche Pfeiffer⁴⁾ sehr zeitig in Vorschlag brachte



Brafilinformel nach Kostanecki u. Lampe und Herzog u. Pollat.



Brafilinformel nach Pfeiffer und W. G. Perkin jun. und Robinson

Das Ergebnis dieser Masse von ausgezeichneten Arbeiten über Brafilin und Hämatoxylin ist jedenfalls ein sehr befriedigendes, denn die endgültige Feststellung der Konstitutionsformel dieser beiden wichtigen Pflanzenfarbstoffe in nächster Zeit erwartet werden dürfen

¹⁾ Kostanecki u. Lampe, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1674 (1902).

²⁾ Herzog, Monatshefte f. Chem. 25, 1906, S. 743 — ³⁾ Perkin u. Robinson, Journ. chem. soc. 93, 489, 517 (1908) — ⁴⁾ Chem. Zeitschr. 3, 380, 420 (190

Zum Schlusse seien noch die wichtigsten Abkömmlinge des Brasilins und Samatohlins übersichtlich zusammengestellt

Brasilin.

Methyl-derivate des Brasilins, Brasileins und ihrer Abkömmlinge.

Brasilintrimethyläther, $C_{10}H_{20}O_5$ ¹⁾, wird in guter Ausbeute erhalten durch Methylieren von Brasilin mit einem Überschuß von Dimethylsulfat. Weiße Nadeln. Schmelzp 139 bis 140°, in konzentrierter Schwefelsäure rotgelb mit grüner Fluoreszenz löslich.

Trimethylbrasilin, $C_{18}H_9(OCH_3)_8O_5$ ²⁾, entsteht beim Behandeln von Brasilin mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat und Kali.

Trimethylbrasilin addiert Ameisensäure zu einer Verbindung.

Trimethylbrasilin-ameisensäure, welche sich beim Behandeln mit Alkohol in die Komponenten spaltet.

Hydroxylamin reagiert unter Bildung von

Trimethylbrasilinhydroxylamin, welches beim Stehen mit Alkalien in eine neutrale Substanz und Trimethylbrasilin zerfällt.

Trimethylbrasilon³⁾, $C_{19}H_{18}O_6 = 3, 2', 3'$ -Trimethoxyrufindandiol. Wird erhalten durch Oxydation von Trimethylbrasilin oder dessen Acetyl-derivat mit kalter Chromsäure. Weiße Nadeln, schmilzt bei 150 bis 160°, wird bei 160 bis 170° wieder fest und schmilzt sodann bei 196 bis 198°, wobei unter Wasserabspaltung das α -Dehydroderivat entsteht. Die Verbindung hat Ketonnatur und gibt mit Hydroxylamin ein Dim. Kurzes Behandeln mit starker Schwefelsäure führt zu einem isomeren Körper, dem sogenannten Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons, während längere Einwirkung der Säure unter Wasserabspaltung das Dehydroderivat liefert. Beim Erwärmen mit Alkalien geht Trimethylbrasilon in das α -Dehydrotrimethylbrasilin = Anhydrotrimethylbrasilon über.

ψ -Trimethylbrasilon⁴⁾, $C_{19}H_{18}O_6$, auch Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons genannt, entsteht bei längerem Kochen des Trimethylbrasilons mit Alkalien oder bei kurzer Einwirkung von starker Schwefelsäure. Schmelzpunkt 170 bis 173°. Acetylierung liefert das Dehydroderivat.

Trimethylanhydrobrasilon⁵⁾ = α -Trimethyldehydrobrasilin = 3, 2', 3'-Trimethoxyrufindenol, $C_{19}H_{18}O_6$, entsteht beim Erwärmen von Trimethylbrasilon mit Alkalien, ferner beim Erhitzen gegen 200° im Vak. Schmelzp. 198°.

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1667 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1353. — ²⁾ Proc. chem. soc. 22, 132 Chem. Centralbl. 1906, II, S. 432. — ³⁾ Proc. chem. soc. 15, 27. Chem. Centralbl. 1899, I, S. 758. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1667 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1358. — ⁴⁾ Monatsb. f. Chem. 25, 871 (1904) Chem. Centralbl. 1904, II, S. 1313. — ⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1667 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1353.

β -Trimethyldehydrobrafilin¹⁾ = (1' oder 4') 3, 6', 7'-D. methoxybrafan, $C_{19}H_{18}O_6$, wird erhalten beim Behandeln von Tribrafilin mit Mineralsäuren. Schmelzp. 220°. Beim Methylieren geht das β -Tetramethyldehydrobrafilin = Tetramethoxybrafan über.

α -Tetramethyldehydrobrafilin²⁾, $C_{18}H_{16}O(OCH_3)_4$, entsteht α -Acetyltrimethyldehydrobrafilin durch Methylieren mit Sodmethyl und Schmelzp. 163 bis 165°.

β -Tetramethyldehydrobrafilin³⁾, $C_{18}H_{16}O(OCH_3)_4$ = 3 (1' oder 4')-Tetramethoxybrafan. Wird aus dem β -Acetyltrimethyldehydrobrafilin in gleicher Weise erhalten wie das α -Derivat. Es ferner durch Methylieren des Tetraoxybrafans³⁾. Schmelzp. 156 bis 160° konzentrierter Schwefelsäure mit stark grüner Fluoreszenz löslich — ein Charakteristikum für die Brafan derivative

Isobrafilein

Isobrafilein, welches bekanntlich bei Einwirkung von Schwefelsäure Brafilein entsteht, geht, mit Natriumbisulfat behandelt, in ein wasserlösliches Produkt über, welches beim Druck auf Chrombeize ein Granat gibt. (Isohämatoxin.)

Trimethylisobrafileinsulfat⁴⁾.

Diese Verbindung wird anscheinend beim Behandeln von Trimethylisobrafilein mit Schwefelsäure gewonnen.

Säuren.

Brafilinsäure⁵⁾, $C_{19}H_{18}O_6$. Sie entsteht bei der Dihydration von methylbrafilin mit Kaliumpermanganat, farblose Kristalle aus verdünnter Essigsäure, Schmelzp. 208 bis 209°. W. F. Perkin jun und Robinson gelang die Synthese durch Kondensation von *m*-Hemipinsäureanhydrid mit 3-Methoxyphenoxymethyläther in Gegenwart von Chloraluminium (siehe oben).

Dihydrobrafilinsäurelacton⁶⁾, $C_{19}H_{18}O_6$. Dieser Körper wird bei der Reduktion der Brafilinsäure mit Natriumamalgam gebildet. Schmelzp. 227°. Auf synthetischem Wege wurde das Lacton ebenfalls W. F. Perkin jun und Robinson dargestellt.

Brafilisäure⁷⁾, $C_{12}H_{12}O_6$. Diese Säure findet sich unter den Oxidationsprodukten von Trimethylbrafilin neben Brafilinsäure. Schmelzp. 129°. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und geht über in die

Dehydrobrafilisäure⁸⁾, $C_{12}H_{10}O_6$. Sie wurde von W. F. Perkin jun und Robinson auf synthetischem Wege dargestellt durch Kondensation

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 177 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1105 d. deutsch. chem. Ges. 33, 2198 (1903) — ²⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 177 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, 1105 — ³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2198 (1903) — ⁴⁾ Proc. chem. soc. 22, 132. Chem. Centralbl. 1906, III, S. 432 — ⁵⁾ chem. soc. 93, 489 (1908). — ⁶⁾ Ibid. 93, 489.

Nesorcindimethyläther mit Bernsteinsäureanhydrid vermittelt Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur usw.

Acetyl derivative.

Acetyltrimethylbraßilin, $C_{21}H_{22}O_6$. Wird erhalten durch Acetylieren von Trimethylbraßilin mit Acetanhydrid und Natriumacetat Dide Nadeln, Schmelzp. 174 bis 176° Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 125° 54' 50" und 128° 14'.

α -Acetyltrimethyldehydrobraßilin¹⁾, $C_{21}H_{18}O_6 =$ Acetyltrimethylanhydrobraßilin. Entsteht bei der Acetylierung von Trimethylbraßilin, wobei unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids das Trimethylbraßilin in das Dehydroderivat übergeführt wird Blättchen aus Eisessig, Schmelzp. 176°.

β -Acetyltrimethyldehydrobraßilin²⁾, $C_{21}H_{18}O_6$. Trimethylbraßilin wird mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, nach dem Eingießen in Wasser wird das erhaltene Produkt (β -Dehydrotrimethylbraßilin) mit Acetanhydrid und Natriumacetat acetyliert. Schmelzp. 183 bis 185°

Tetraacetylbraßilin³⁾, $C_{16}H_{10}O(OC_2H_5O)_4$. Wird erhalten beim Acetylieren von Braßilin, ferner durch reduzierende Acetylierung von Braßilein Schmelzp. 130°. In beiden Fällen ist die Verbindung optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D$ 76° 24' 31", 75° 26' 30".

Triacetylverbindung³⁾, $C_{16}H_9O(OC_2H_5O)_3$ Entsteht bei reduzierender Acetylierung von Braßilein, Schmelzp. 190 bis 194° Mit Eisessig und Schwefelsäure tritt Spaltung ein und es entsteht ein Sulfat von der Bruttoformel $C_{16}H_{12}O, H_2SO_4$, welches sich wieder in das Trimethylderivat zurückverwandeln läßt durch direkte Acetylierung. Die Triacetylverbindung läßt sich nicht weiter in die Tetraacetylverbindung verwandeln

Behandelt man hingegen das Sulfat mit Zinkstaub und Eisessig und nachher mit Acetat und Acetanhydrid, so erhält man die unten beschriebene Tetraacetylverbindung vom Schmelzp. 212 bis 214°.

Tetraacetylverbindung⁴⁾, $C_{16}H_8(OC_2H_5O)_4$. Wird durch reduzierende Acetylierung des Braßileins erhalten. Schmelzp. 212 bis 214° Durch die Reduktion ist eine bedeutende Veränderung des Braßileinmoleküls eingetreten, denn es fehlt das fünfte im Braßilin und Braßilein vorhandene Sauerstoffatom. Die Grundsubstanz konnte bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isoliert werden. Bei alkalischer Verseifung erhält man eine rote Lösung, welche mit einer Braßileinlösung einige Ähnlichkeit hat.

Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine gewöhnliche Reduktion handelt, sondern daß die Hydroxylgruppen des Braßileins eine entscheidende Rolle dabei spielen, beweist wohl der Umstand, daß dieses Acetylderivat nicht erhalten wird, wenn man zuerst mit Acetat und Anhydrid acetyliert und dann mit

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 165 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1106.
— ²⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 743 (1906) — ³⁾ Ibid. 25, 871 (1904) Chem. Centralbl. 1904, II, S. 1313. — ⁴⁾ Monatsh. f. Chem. 22, 207 (1901) Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1322

Zinkstaub reduziert. Brafilin auf diese Weise behandelt, liefert das bekannt wohl charakterisierte Tetraacetylbrafilin, und es findet in diesem Falle keine tieferegehende Veränderung statt.

Darstellung von Brafilein

siehe diese für Hämatein.

Brafilein und Säuren

Brafileinsulfat¹⁾, $C_{16}H_{12}O_6 + H_2SO_4$. Entsteht beim Spalten der Triacetylverbindung, $C_{16}H_9O(O C_2H_5O)_3$, in Eisessiglösung in Schwefelsäure.

Obgleich die Bruttoformel der eines Brafileinsulfats entspricht, dürfte jedenfalls die Existenz des Brafileins in dem Molekül als fraglich gelten [Siehe Triacetylverbindung].

Brafileinchlorhydrat²⁾, $C_{16}H_{12}O_6 + HCl$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Brafileinlösung fällt das Chlorhydrat in rote Kristallen aus.

Hämatoxylin.

Methylderivate.

Tetramethylhämatoxylin³⁾, $C_{20}H_{22}O_6$. Entsteht beim Methylieren von Hämatoxylin mit Dimethylsulfat und Alkali, Schmelzp. 142° , kristallisiert auch mit 2 Mol. Wasser und hat dann den Schmelzp. 65 bis 70° .

Tetramethylhämatoxylon⁴⁾, $C_{20}H_{20}O_7$. Dieses Produkt wird erhalten bei der Oxydation von Tetramethylhämatoxylin mit kalter Chromsäure. Schmelzp. 190 bis 195° .

ψ -Tetramethylhämatoxylon⁵⁾, $C_{20}H_{20}O_7$. Auch als isomeres oder Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons bezeichnet. Kristalle von Schmelzp. 165 bis 167° . Die Isomerisation vollzieht sich analog der des Brafilinabkömmlings. Das Umwandlungsprodukt hat den Charakter einer Säure, löst sich in Alkalien, verestert sich mit Alkohol und Salzsäure. Das ganze Verhalten ist analog dem des ψ -Trimethylbrafilons.

ψ -Tetramethylhämatoxylonmethylester, $C_{16}H_{17}O_2(OCH_3)_4$. Weißes Pulver, Schmelzp. 99 bis 102° .

Dehydrotetramethylhämatoxylin⁶⁾, $C_{22}H_{20}O_7 = \text{Anhydrotetramethylhämatoxylon}$. Wird erhalten beim Kochen der Acetylverbindung mit alkoholischem Kali, glänzende Prismen. Schmelzp. 208 bis 210° .

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 23, 165 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1106.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 25, 871 (1904). Chem. Centralbl. 1904, II, S. 1313.

³⁾ Journ. chem. soc. 81, 235 (1902). Chem. Centralbl. 1902, I, S. 816, 1903, II, S. 382. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2202 (1903). — ⁴⁾ Journ. chem. soc. 81, 235 (1902). Chem. Centralbl. 1902, II, S. 750. — ⁵⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 743. Chem. Centralbl. 1906, II, S. 1266. — ⁶⁾ Journ. chem. soc. 81, 1057 (1902). Chem. Centralbl. 1902, II, S. 750.

Acetyl derivative.

Acetyltetramethylhämatoxylin¹⁾, $C_{16}H_9O(OCH_3)_4(C_2H_5O)$
Nadeln vom Schmelzp. 180° . Optisch aktiv, in Eisessig $[\alpha]_D^{20} 152^\circ 11' 54''$

Acetylanhydrotetramethylhämatoxylon = Acetyldehydrotetramethylhämatoxylin²⁾, $C_{22}H_{20}O_7$. Dieses Produkt bildet sich bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat auf Tetramethylhämatoxylon. Schmelzp. 190 bis 192° .

Säuren

Hämatoxylinsäure³⁾, $C_{20}H_{20}O_{10}$. Sie entsteht beim Abbau des Hämatoxylintetramethyläthers durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, ganz analog der Brasiliansäure Schmelzp. 180° .

Dihydrohämatoxylinsäurelaktone⁴⁾, $C_{20}H_{20}O_9$. Wird erhalten bei der Reduktion der Hämatoxylinsäure mit Natriumamalgam. Nadeln aus verdünnter Essigsäure Schmelzp. 192° . W. S. Perkin jun stellte das Laktone auf synthetischem Wege dar, analog dem Dihydrobrasiliansäurelaktone.

Darstellung von Hämatein⁵⁾.

1 g Hämatoxylin wird in 10 ccm destilliertem Wasser gelöst, eine heiße Lösung von 0,2 g Natriumjodat in 2 ccm Wasser zugefügt, nach dem Erkalten wird filtriert. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Diese Methode eignet sich ebenfalls ausgezeichnet für die Darstellung von Brasilin.

Blaupholz.

Genauere Vorschriften zur Wertbestimmung von Blaupholz findet man in einer Arbeit v. Cochenhaufens⁶⁾. Es wird dort unter anderem hervorgehoben, daß die Blaupholzertrakte selten in reinem Zustande im Handel vorkommen, sondern meistens mit Melasse, Kastanienholz- und Quebrachoextrakt vermischt sind, es ist deswegen oft auch der Nachweis dieser Zusätze von Wichtigkeit. Einen guten Anhalt bietet hierbei die Menge der auf wasserfreie Substanz berechneten Asche. Auf den Aschengehalt übt der Zusatz von Melasse einen großen Einfluß aus, da diese bei 20 Proz. Wassergehalt etwa 10 Proz. Asche hinterläßt. Zum direkten Nachweis der Melasse behandelt man den zu untersuchenden Extrakt mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd, dadurch wird Hämatoxylin zu Hämatein oxydiert und als schwer löslicher Eisenlack gefällt, ebenso werden dadurch Gerbsäuren usw. ausgeschieden. Das Filtrat wird getrocknet und gewogen, es darf nicht mehr als 2 bis 2,5 Proz. Trockensubstanz zurückbleiben, falls der Extrakt rein war.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 27, 753 (1906). — ²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 631, 1904, S. 631. Chem. Centralbl. 1902, I, S. 750, 1904, I, S. 955. — ³⁾ Proo. chem. soc. 16, 107. Chem. Centralbl. 1900, I, S. 1294. — ⁴⁾ Journ. chem. soc. 81, 285, 93, 515. Chem. Centralbl. 1902, I, S. 816, 1908, I, S. 1701. — ⁵⁾ P. Mayer, Chem. Centralbl. 1904, I, S. 228. — ⁶⁾ v. Cochenhausen, Zeitschr. f. angew. Chem. 17, 877 (1904).

Patente.

Einwirkung von Formaldehyd auf Hämatoxylin bzw. Blauholzextrakt¹⁾.

Durch Einwirkung von Formaldehyd in Abwesenheit oder Gegenwart von Säuren bei Temperaturen von 100 bis 115°, auch unter Druck, auf Blauholzextrakt wird ein leichtes braunrotes, metallglänzendes Pulver erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien. Das so erhaltene Produkt soll als Darmadstringens und Jodoformersatz verwendet werden. Bei höherer Temperatur verliert die Verbindung Formaldehyd.

Einwirkung von Alkalinitrit auf Blauholzextrakt²⁾.

Läßt man Alkalinitrit in der Kälte auf Blauholzextrakt einwirken, so erhält man ein in Wasser lösliches vom Hämatoxylin verschiedenes Produkt, welches auch beim Färben eine wesentlich verschiedene Nuance gibt.

Isohämatoxylin.

Wie Hummel und A. G. Perkin³⁾ gezeigt haben, verwandelt sich das Hämatoxylin beim Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure (unter Wasserabgabe) in ein orangebraunes, kristallinisches Produkt von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ in das Isohämatoxylin (Bd. I, S. 118) (saures Isohämatoxylin-sulfat). Es ist in Wasser wenig löslich, bei längerem Auswaschen geht es in das basische Salz $(C_{16}H_{12}O_5)_2 + C_{16}H_{11}O_5(SO_4H)$ über. Die färbenden Eigenschaften des Isohämatoxylins sind von denen des Hämatoxylins ganz abweichend, es liefert mit Eisenbeize ein Schwarzbraun, auf Tonerde ein Ziegelrot, auf Zinn ein schmutziges Rot, und auf Chrom ein intensives Dunkelbraun. Da das Produkt wegen mangelnder Löslichkeit zum Zeugdruck bisher nicht zu gebrauchen war, so erwärmte d'Andiran⁴⁾ eine 15proz. Paste von Isohämatoxylin mit 5 bis 10 Proz. Natriumbisulfat von 36° und etwas Natriumacetat, damit erhielt er ein vollständig lösliches und zum Zeugdruck gut sich eignendes Präparat. Auf Chrombeize unter Zusatz von etwas Calciumacetat entsteht damit eine tiefbraune Farbe, welche beim Dämpfen nicht ins Weiße geht. Auch durchbringt die Farbe das Gewebe gut und ist beständig gegen Seife, Licht, Luft, Straßenschmutz usw. Die Echtheit des Isohämatoxylins ist größer als die des Hämatoxylins. Das Isohämatoxylin kann mit allen Chromfarben gemischt werden, auch läßt es sich in der üblichen Weise äßen.

Gerade ebenso kann auch das von Hummel und Perkin⁵⁾ dargestellte Isobrasilein mit Natriumbisulfat löslich gemacht werden, es liefert beim Druck auf Chrom ein Granatrot.

¹⁾ R. Repetit, D. R.-P. Nr. 155 630 vom 1. Juli 1903 und 26. Okt. 1904. Chem. Centralbl. 1904, II, S. 1444. — ²⁾ R. Haaf, D. R.-P. Nr. 162 010 vom 1. Juli 1904 und 8. Juli 1905. Chem. Centralbl. 1905, II, S. 867. D. R.-P. Nr. 162 726 vom 4. Januar 1905 und 13. Sept. 1905. Chem. Centralbl. 1905, II, S. 1604. — ³⁾ Hummel und A. G. Perkin, Ver. d. deutsch. chem. Ges. 15, 2573 (1882). — ⁴⁾ d'Andiran, Bull. soc. ind. Mulhouse 75, 385 (1905). Chem. Centralbl. 1906, I, S. 468. — ⁵⁾ l. c.

I. Farbstoffe von unbekannter Konstitution.

Orlean.

Bixin, Farbstoff von *Bixa orellana*

Zur Darstellung des Bixins, des Farbstoffes des Orlean, aus *Bixa lana* (Vb I, S 263), haben Marchlewski und Matejko¹⁾ den Weg gewählt, der schon von Zwiß²⁾ zu diesem Zwecke eingeschlagen worden ist, nämlich die Extraktion des getrockneten Farbstoffes mit Chloroform. Es wurde Tage lang ausgezogen, der erste Chloroformauszug wurde verworfen. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde der spröde, rotbraune Rückstand aus einem Gemische von Chloroform und Alkohol oder auch aus siedendem Eisessig kristallisiert (Zwiß behandelte zur Reinigung zuerst mit Pigroin). Das kristallisierte Bixin bildet braunrote oder hochrote rhombische Kristalle, sie schmelzen beim langsamen Erhitzen bei 191,5°, bei raschem bei 198°. Es ist in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich, in 100 Tln. Chloroform lösen sich z. B. bei 25° 0,34 g Bixin. Am leichtesten wird es von Äther aufgenommen, ebenfalls ziemlich leicht von Chinolin und siedendem Benzol.

Marchlewski und Matejko bestätigten die zuerst von Ettinger³⁾ gebrachte Analyse des Bixins, $C_{28}H_{34}O_6$.

Die spektroskopische Untersuchung des in Chloroform oder Alkohol gelösten Farbstoffes ergab folgendes:

Das Bixinspektrum zeigt die drei für die Lipochrome charakteristischen Absorptionsbänder, daneben noch, in der ultravioletten Zone, zwei Bänder in der Nähe des Stickstoffes und des Sauerstoffes.

Das Mononatrium-Bixin, $C_{28}H_{33}O_6Na$, wurde nach der Methode Zwiß dargestellt, durch Umkristallisieren aus 70proz. Alkohol erhält man wasserfrei. Ebenso wurde das Kaliumsalz, $C_{28}H_{33}O_6K$, gewonnen.

Das Bixin enthält eine Methoxylgruppe, wie nach Zeisels Verfahren festgestellt werden konnte: $C_{27}H_{31}O_4(OCH_3)$.

Als der Farbstoff mit Dimethylsulfat behandelt wurde, konnte ein Monomethyläther erhalten werden, $C_{27}H_{30}O_3(OCH_3)_2$, allerdings nicht in kristallisierender Form.

Reduktion des Bixins

Zwiß hat neuerzeit veröffentlicht, daß Bixin bei der Behandlung mit Zinnamalgam allmählich entfärbt werde, wobei ein Körper von der Zusammensetzung $C_{28}H_{40}O_7$ entstehe.

¹⁾ Marchlewski und Matejko, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1905, S. 745. — ²⁾ Zwiß, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1 (1897). — ³⁾ Ettinger, ibid. 7, 446 (1874), 11, 864 (1878).

Marchlewski und Matejko lösen zur Reduktion 5 g Bixin in 100 cem Eisessig auf, fügen allmählich 10 g Zinkstaub dazu, erwärmen dann noch drei Stunden auf dem Wasserbade und filtrieren vom Zinkschlamm ab. Aus dem Filtrate scheiden sich beim Abkühlen bald orangefarbige, metallisch glänzende (unter dem Mikroskop rhombische) Krystalle ab. Sie werden zweckmäßig aus Eisessig umkrystallisiert. Der neue Körper schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 200,5°, bei raschem bei 208 bis 210°. Er ist in Eisessig ziemlich gut löslich, dagegen wenig löslich in Chloroform, Alkohol und Äther.

Diese Verbindung zeigt ein sehr eigentümliches Verhalten, dessen Ursachen noch aufgeklärt werden müssen. Frisch dargestellt hat sie im Mittel 75,4 Proz. C und 7,7 Proz. H. Bleibt nun die Substanz einige Tage an der Luft liegen, so wird sie allmählich ganz weiß, dieselbe Veränderung geht rascher vor sich beim Erhitzen auf 100°. Dann enthält der Körper im Mittel 58,6 Proz. C und 5,8 Proz. H.

Curcumin.

Das Molekulargewicht des Curcumins, des Farbstoffes aus dem Rhizom von *Curcuma tinctoria*, ist von Ciamician und Silber¹⁾ zu $C_{21}H_{20}O_6$ angenommen worden (Vd. I, S. 273). Die Analyse des Monokaliumsalzes, ausgeführt von A. G. Perkin (Vd. II, S. 54) stimmte annähernd auf die gleiche Formel.

A. G. Perkin²⁾ bestimmte, um die Curcuminformel sicherzustellen, das Molekulargewicht des Benzoylcurcumins.

Die Darstellung von reinem Curcumin ist eine sehr mühsame, Perkin hat die bisherigen Methoden folgendermaßen verbessert.

Ein alkoholischer Extrakt der Curcumawurzel wurde mit Bleiacetatlösung versetzt, der Bleilack zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Dann behandelte man ihn in warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, wusch das Gemenge von Bleisulfat und Curcumin gut aus, trocknete es auf Zon und extrahierte mit kochendem Alkohol. Den etwas eingedampften Extrakt versetzte man mit Äther, wodurch eine teerige Masse ausgefällt wurde, davon wurde abgegossen, und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft. Nun vermischte man mit Schwefelkohlenstoff und ließ die Lösung an der Luft stehen, es setzten sich allmählich Krystalle ab, die von Zeit zu Zeit gesammelt wurden. Man erhielt auf diese Weise etwa 0,56 Proz. Curcumin von der benutzten Wurzel (Rhizom).

Benzoylcurcumin, $C_{21}H_{17}O_6(C_7H_5O)_2$. 2 g Curcumin wurden in einer Lösung von 30 g Pyridin mit 23 g Benzoylchlorid behandelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das viskose Produkt in Alkohol gelöst, die Krystalle, die sich allmählich abschieden, krystallisierte man aus einem Gemische von Alkohol und Benzol um.

¹⁾ Ciamician und Silber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 192 (1897) —

²⁾ A. G. Perkin, Journ. chem. soc. 85, 63 (1904).

Benzoylcurcumin besteht aus feinen, citronengelben Nadeln, die bei 176 bis 178° schmelzen. Das Molekulargewicht der Verbindung, in Naphthalin bestimmt, ergab $M = 688$, berechnet für $C_{21}H_{17}O(C_7H_5O)_3 = M = 680$.

Demnach hat Curcumin die Formel $C_{21}H_{20}O_6$, die von Ciamician und Silber zuerst angenommen wurde

Santalin.

Santalin ist der Farbstoff des Sandelholzes von *Pterocarpus santalinus* und *Pterocarpus indicus*. (B. I, S 285.)

Santalin liefert, in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat versetzt, ein Kaliumsalz, $C_{80}H_{37}O_{10} \cdot K$). Kastanienbrauner Niederschlag

v Cochenhausen²⁾ ist der Ansicht, der Farbstoff Santalin sei in der Pflanze nicht in freier Form, sondern als Glykosid vorhanden. Denn die jungen Schößlinge von *Pterocarpus santalinus* sind im Innern gelb, erst nach der Oxydation an der Luft zeigen sie eine rote Farbe, und die Färbekraft des Holzes nimmt mit dem Alter zu. Die mit Sandelholz vorgefärbte Wollseide (vgl. Bb. I, S 289) zeigt so große Neigung, aus einer Indigoölseide das Indigweiß aufzunehmen, daß man mit zwei Zügen etwa denselben Farbenton auf ihr erzielt, zu welchem auf nicht vorgefärbter Wolle die doppelte Anzahl der Züge nötig ist. Man verwendet das Holz noch in Verbindung mit anderen Farbstoffen zur Herstellung von Mischfarben Braun, Bronze und Oliv³⁾. Über die Wertbestimmung des Sandelholzes durch Probefärbung vgl die angeführte Abhandlung von v Cochenhausen.

Rottlerin.

Rottlerin, der Farbstoff der Kamala (von *Rottleria tinctoria* oder *Malotus philippensis* (Bb. I, S. 289) ist von F. Telle⁴⁾ neuerdings untersucht worden.

Telle versuchte zur Darstellung des Rottlerins etwas anders als A. G. Perkin⁵⁾, der über Kamala zuletzt gearbeitet hatte, indem er zur Extraktion der Droge nicht Schwefelkohlenstoff nahm, wie jener, sondern Äther, wie schon Anderson). Die Extraktion wurde so lange fortgesetzt, bis der Äther fast farblos ablief. Dann kochte Telle die mit Äther behandelte Kamala zweimal bis dreimal mit Benzol aus und engte die Auszüge durch Destillation ein. Das Rottlerin schied sich kristallinisch aus, es wurde aus Benzol, Toluol oder Chloroform umkristallisiert. Telle beschreibt den Farbstoff als lachs- oder rötlich-weiße Nadeln (Perkin: fleischfarbene Platten, aus Eisessig kristallisiert) vom Schmelzpt 203 bis 204° (Perkin 191 bis 192°).

¹⁾ A. G. Perkin, Journ chem soc 75, 448 (1899). — ²⁾ v Cochenhausen, Zeitschr. f angew Chem 17, 888 (1904). — ³⁾ v Cochenhausen, l c. — ⁴⁾ Telle, Archiv d Pharm 244, 441 (1906). — ⁵⁾ Perkin und Herrmann, Archiv d. Pharm 244, 640 (1906). — ⁶⁾ A. G. Perkin, Journ. chem soc. 63, 975 (1893), 67, 130 (1895).

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_8$, während Perkin zu der Formel $C_{28}H_{80}O_9$ gelangt war.

Perkin hat seinerzeit bei der Kalischmelze des Kottlerins als Spaltungsprodukte Benzoesäure und Essigsäure erhalten. Neuerdings wiederholte er diesen Versuch mit größeren Mengen Materials und bei höherer Temperatur (bei 220 bis 240°) und bekam als weiteres Abbauprodukt Phloroglucin

Telle dagegen hat jetzt die Aufspaltung so vorgenommen, daß er Kottlerin mit Barythydrat kochte. Dabei entstand in einer Ausbeute von 10 bis 15 Proz. Methylphloroglucin und ein neuer Körper, der „Pseudokottlerin“ genannt wird, er hat die Zusammensetzung $(C_{11}H_{10}O_8)_8$, aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol kristallisiert, bildet er prachtvolle violettbraune, zu Drüsen vereinigte Rhomboeder. Eine andere Aufspaltung wurde durch Kochen mit alkalischer Zinklösung erreicht (50 g Kottlerin, 100 g Zinkstaub, 250 g Natronlauge von 15 Proz., es wurde 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt). Hierbei entstanden Methyl- und Dimethylphloroglucin, in geringer Menge eine kristallinische Säure vom Schmelzp. 185 bis 185,5° und reichliche Mengen von Hydroxymärsäure und Essigsäure.

Perkin hatte bei der Oxydation des Kottlerins mit Salpetersäure o- und p-Nitrozimtsäure erhalten. Wahrscheinlich befindet sich unter den Spaltungsprodukten auch Trimethylphloroglucin, dagegen kein Phloroglucin. Erwärmt man den Farbstoff mit Zinkstaub und Natronlauge von 2 Proz., so bildet sich Trimethylphloroglucin, daneben eine andere Verbindung in sehr kleiner Menge vom Schmelzp. 170 bis 172°

Wie man weiß, gibt die Filizsäure (aus *Aspidium Filix mas*) beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge auch die Methyläther des Phloroglucins. Telle ist deswegen der Ansicht, auch im Kottlerin sei, wie in den Vertretern der Filizreihe, ein mono- und di-Phloroglucinmolekül durch eine Methylengruppe verknüpft.

Quercetagein.

Vor längerer Zeit schon erhielten Latour und Magnier de la Source aus den Blüten von *Tagetes patulus* (eine zur Familie der Kompositen gehörende, in Mexiko einheimische Pflanze) einen als Bitterstoff beschriebenen Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{22}O_{13} + 4 H_2O$, der Quercetagein genannt wurde.

Vor kurzem hat A. G. Perkin¹⁾ diese Substanz wieder untersucht. Es zeigte sich, daß ihr die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ zukommt. Sie bildet schwach gelbe Kristalle, die den hohen Schmelzp. 318 bis 320° besitzen. Das Acetylderivat $C_{15}H_4O_8(C_2H_3O)_6$, farblose Nadeln, schmilzt bei 203 bis 205°. Die Substanz liefert ein Sulfat: $C_{15}H_{10}O_8 \cdot H_2SO_4$, das orangefarbene Nadeln bildet, und ein Monokaliumsalz: $C_{15}H_9O_8 \cdot K$. Die Verbindung enthält keine Methoxylgruppen, der Kalischmelze unterworfen liefert sie Protokatechusäure und ein Phenol, dessen Natur noch nicht sicher feststeht.

¹⁾ A. G. Perkin, Proc. chem. soc. 18, 75 (1902) Chem. Centralbl. 1902, I, S. 1060

Quercetagetin ist ein Farbstoff, der ähnlich wie Quercetin färbt, nur etwas brauner in der Nuance.

Mangel an Material erlaubte bisher nicht eine gründliche Untersuchung.

Die Farbstoffe des grünen Ebenholzes.

Das grüne Ebenholz stammt entweder von *Excoecaria glandulosa* (Euphorbiaceae, tropisches Amerika, Westindien) oder *Jacaranda ovalifolia* (Bignoniaceae, heimisch im tropischen Südamerika), die Bäume sind in Jamaika und Westindien heimisch. Ihr Stamm hat etwa 6 Zoll Durchmesser, das sehr harte Holz hat eine orangegelbe Farbe und färbt, auf frischem Schnitt, die Hände gelb. Schon Bancroft¹⁾ gibt an, daß das Holz in England zum Färben gebraucht wurde, und daß es sehr ähnlich wie Gelbholz färbt. Es ist dort früher zum Färben von Leder und Wolle, besonders aber in der Seidenfärberei benutzt worden, zum Nuancieren beim Schwarzfärben, auch um die Töne weniger kräftig oder matter zu machen, und in Frankreich, um bei der Auberge die Färbungen etwas gelber zu gestalten wenn das nötig war.

Dieses Holz enthält in kleiner Menge zwei kristallinische Farbstoffe, das Excoecarin und das Jacarandin, die Untersuchungen sind von A. G. Perkin und E. S. Cliford Briggs²⁾ ausgeführt worden. Das geraspelte Holz wurde sechs Stunden lang mit der zehnfachen Menge Wasser ausgekocht, das Dekott durch Baumwolle filtriert, und das Filtrat nach dem Erkalten mit Kochsalz gesättigt. Der schmierige Niederschlag (C) wurde auf Ton getrocknet und mit kochendem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde größtenteils verdunstet, und der Rückstand mit viel Äther behandelt, wodurch ein schwarzer Teer abgeschieden wurde. Nachdem die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen worden war, wurde sie eingedampft, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt. Der orangefarbene Niederschlag wurde mehrmals mit kochendem Alkohol und darauf mit kochendem Wasser gewaschen, das Salz in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zersetzt, und das eingetrocknete Gemisch von Bleisulfat und Farbstoff mit kochendem Alkohol extrahiert. Die ziemlich stark eingedunstete Lösung wurde in Äther gegossen, das Gemisch mit Wasser gewaschen, bis keine teerige Suspension mehr vorhanden, der Äther verjagt und der Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Stehen scheiden sich die Kristalle des Jacarandins ab, das braune Filtrat davon enthält neben diesem Körper hauptsächlich das Farz A. Aus 8 kg des Holzes wurden 1 bis 3,15 g des reinen Farbstoffes erhalten.

Das alkoholische Filtrat vom Bleiniederschlag wurde stark eingedampft, mit Äther versetzt und mit Wasser bis zur Entfernung teeriger Massen gewaschen. Der größte Teil des Äthers wurde verjagt, dann Chloroform zugefügt, es fielen jetzt die Kristalle des Farbstoffes Excoecarin aus, sie wurden mit Chloroform gewaschen, das Filtrat enthält das Farz B. 8 kg Holz lieferten etwa 17 g des Farbstoffes.

¹⁾ Bancroft, *Philosophy of Permanent Colours* II, 106 (1813) —

²⁾ A. G. Perkin und E. S. Cliford Briggs, *Journ. chem. soc.* 81, 210 (1902)

Erycoecarin.

Die rohe Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst und mit Chloroform versetzt, die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Waschen mit Äther noch einmal auf dieselbe Weise behandelt. Erycoecarin bildet lange, glänzende, citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 221°. In den wässrigen und alkoholischen Lösungen der Alkalien löst es sich mit schöner violetter, in Ammoniak mit brauner Farbe, die Lösungen oxydieren sich an der Luft und werden prächtig braun. Schwefelsäure löst mit brauner, Salpetersäure mit orangegelber Farbe. Weder mit Schwefelsäure noch mit Alkylacetaten liefert es unlösliche Salze. Tierische Fasern färbt es mit einem reinen, schwachen Gelb an.

Der Farbstoff hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$, die Formel wird durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Dimethyläthers bestätigt.

Benzoylderivat, $C_{18}H_9O_5(C_7H_5O)_2$.

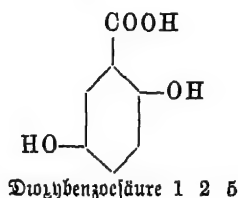
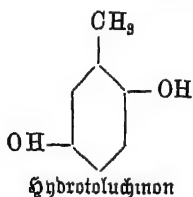
Man erhält es am besten durch flüßtilndiges Schmelzen des Farbstoffes mit Benzoesäureanhydrid, es wird zuerst aus Alkohol, dann aus einem Gemische von Alkohol und Essigsäure umkrystallisiert. Farblose Nadeln, sie schmelzen bei 168 bis 171°, wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in Essigsäure, unlöslich in Alkalien. Demnach hat Erycoecarin drei Hydroxylgruppen, Methoxylgruppen enthält es keine.

Dimethyläther des Erycoecarins, $C_{18}H_{10}O_5(CH_3)_2$.

Der Farbstoff wurde in kochendem Methylalkohol unter Zusatz von Jodmethyl gelöst, und nun ganz allmählich, im Verlaufe von drei Tagen, die nötige Menge alkoholischer Kalilauge zugegeben. Der Äther wurde aus einem Gemische von Benzol und Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Er bildet glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 119°, leicht in Alkohol, wenig in Schwefelkohlenstoff löslich, die Lösungen haben eine charakteristische, tief grüne Fluoreszenz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe, ein Zusatz von Salpetersäure färbt zuerst blaviolett, dann orange.

Da Erycoecarin drei Hydroxylgruppen enthält, aber nur zwei davon methyliert werden, muß eine der Hydroxylgruppen in der o-Stellung zu einer CO_2 -Gruppe sich befinden.

Als Erycoecarin der Kalischmelze unterworfen wurde, konnten Hydrotoluochinon und Dioxylbenzoesäure 1 2 5 erhalten werden.



Da sich, wie die Versuche von Perkin und Briggs zeigten, Toluhydrochinon durch Schmelzen mit Alkali teilweise in die Dioxymbenzoesäure 1:2 5 verwandeln läßt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß diese aus jenem entstanden ist.

Einwirkung von Brom.

Brom erzeugt kein Bromderivat, sondern wirkt oxydierend. Versetzt man eine mit alkoholischem Kaliumacetat halb gesättigte alkoholische Lösung des Farbstoffes tropfenweise mit Brom, bis die Farbe rotorange ist, so erhält man einen reinen Körper, der durch Kristallisation aus heißem Nitrobenzol zu reinigen ist, und flache, kupferfarbige Nadeln oder Blättchen bildet, wenig in Alkohol löslich, le schmelzen bei ungefähr 250°.

In Alkalien löst sich die Substanz mit zuerst branner, dann an der Luft livengrün und schließlich schwarzbraun werdender Farbe.

Die neue Verbindung, das Excoecaron, hat zwei Wasserstoffatome weniger als der ursprüngliche Farbstoff, sie hat also die Formel $C_{18}H_{10}O_6$, wahrscheinlich ist der Hydrochinon- gleich zu einem Chinonrest oxydiert worden. Tatsächlich ließ sich das Excoecaron mit schwefliger Säure (Na-Bisulfit) zum Hydrochinon, zum Excoecarin, reduzieren.

Einwirkung von Chinon

Bringt man Excoecarin in kochender alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Chinon zusammen, so entsteht ein Körper, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol feine, grüne Nadeln vom Schmelzpt 190° bildet (unter Zersetzung). Wahrscheinlich ist hier eine Art von Chinhydron gebildet worden von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2 \cdot C_{18}H_{12}O_6$. Wird der Körper mit einer kochenden Lösung von Natriumbisulfit behandelt, so entsteht Excoecarin.

Jacarandin.

Das Rohprodukt wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ und kristallisiert in glänzenden Platten oder Nadeln, sie fangen bei 20° zu schmelzen an und zerfallen sich vollständig bei 243 bis 245°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie nur wenig mit grüner Fluoreszenz löslich, in Schwefelsäure löst sich der Körper mit oranger Farbe und stark grüner Fluoreszenz. Künstliche Alkalien bilden damit orangerote Lösungen, Bleiacetat zeugt in alkoholischer Lösung einen orangeroten Niederschlag.

Jacarandin ist ein kräftiger Farbstoff, es färbt gebeizte Wolle wie folgt an: Chrombeize gelbbraun, Tonerde orangebraun, Zinn: schönes Goldgelb, Eisen tiefes Oliv. Tierische Fasern färbt es schwach an.

Mit Mineralsäuren liefert das Jacarandin keine kristallisierenden Verbindungen, wohl aber eine solche mit Kaliumacetat.

Diacetylzacarandin, $C_{14}H_{10}O_8(C_2H_3O)_2$.

Wird erhalten durch Kochen des Farbstoffes mit Essigsäureanhydrid u Natriumacetat. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 192 bis 194°, wenig löslich in Alkohol. Wird die Substanz mit alkoholischer Kaliumacetatlösung erhitzt so entsteht das oben erwähnte Kaliumsalz, $C_{28}H_{22}O_{10}K$. Glänzende, gelbe Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Alkohol.

Benzoylzacarandin, $C_{14}H_{10}O_8(C_7H_5O)_2$.

Wurde wie das entsprechende Excoecarinderivat dargestellt. Gelbe, prismatische Nadeln, Schmelzp. 167 bis 169°.

Versuche, das Zacarandin zu methylieren, ergaben neben viel Harz ein sehr kleine Menge glänzend gelber Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°. Die kleine Quantität des bisher dargestellten Farbstoffes erlaubt leider noch keine Schlüsse auf seine Konstitution zu ziehen. In seinen Eigenschaften kommt der Farbstoff denen des Curcumins am nächsten, doch ist natürlich Identität ausgeschlossen, da beide Körper eine ganz andere Zusammensetzung haben.

Von den beiden oben erwähnten Farzen A und B verhält sich das erste in seinen färbenden Eigenschaften dem Zacarandin sehr ähnlich, das zweite dem Excoecarin.

Die färbenden Eigenschaften des „grünen Ebenholzes“.

Die Färbeeigenschaften des grünen Ebenholzes sind nicht unähnlich denen des Fisettholzes. Auf gebeizter Wolle wurden folgende Färbungen erhalten

Weizen:	Chrom	Aluminium	Zinn	Kupfer	Eisen
Stumpfes Gelbbraun	Stumpfes Braungelb	Goldgelb	Helles Braun	Olivgrün	

Wendet man 40 Proz Holz an, so erhält man auf Eisen schönere und grünere Färbungen, als mit mehr Material. Von diesen grünen Färbungen und von dem sehr harten Holz rührt zweifellos der Name „Grünes Ebenholz“ her.

Farbstoff der Purpurschnecken.

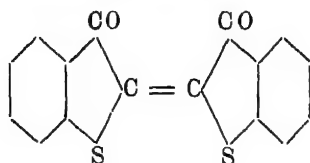
Die Kenntnisse über die Natur des berühmtesten Farbstoffes der alten Welt, des aus verschiedenen Schnecken (Murex- und Purpura-Arten) hergestellte antiken Purpurs, sind in chemischer und physikalischer Hinsicht sehr unvollkommen. Nicht einmal über die Nuance der alten Purpurfärbungen herrscht Klarheit, und nur soviel scheint nach den verschiedenen Literaturangaben festzustehen, daß es verschiedene Arten von Purpur gab, die, anscheinend aus verschiedenen Schnecken gewonnen, im Ton etwas voneinander abwichen, im allgemeinen aber wesentlich bläulichere Färbung lieferten, als wir sie heute unter der Bezeichnung Purpur verstehen. Auch über die Herstellung der Färbungen mit Hilfe der Schnecken liegen aus dem Altertum nur so dürftig und unklare Mitteilungen vor, daß ein Nacharbeiten keine Garantie für die

erzielbaren Effekt bietet. Die sehr hoch bezahlte Kunst des antiken Färbens bestand offenbar darin, die Bildung gefärbter Zersetzungserzeugnisse des Schneckenorganismus beim Färbeprozess möglichst zu vermeiden, bzw. solche beim Färben auszuschalten und den eigentlichen Purpurfarbstoff in reiner Form auf die Faser zu bringen. Diese Kunst ging in der Völkerverwanderung vollständig verloren und ist auch seit dieser Zeit nicht wieder zu neuem Leben erweckt worden. Erst im 18. Jahrhundert begannen sich verschiedene Naturforscher wieder mit den Purpur liefernden Schnecken zu beschäftigen. Weiterhin verdanken wir dem bekannten Zoologen Lacaze-Duthiers u. a. den exakten Nachweis, daß es sich bei der Farbstoffbildung um einen photochemischen Vorgang handelt, und daß sich der Purpur durch die Einwirkung des Lichtes aus einer zunächst farblosen Substanz der Purpurdrüsen der verschiedenen *Murex*- und *Purpura*-Arten bildet. Neuere Untersuchungen von R. Dubois¹⁾ haben es wahrscheinlich gemacht, daß hierbei außer dem Licht noch ein gleichzeitig in der Drüse vorhandenes Enzym eine Rolle spielt.

Chemische Arbeiten über den (oder die) durch Belichtung der Drüsen gewonnenen Farbstoffe (über den Purpurfarbstoff vgl. Bd. I, S. 309) liegen dann vor von A. und G. de Negri (1875) und von B. Bizio (1833 bis 1835), ferner von A. Letellier²⁾ und Schunck³⁾. Die letztgenannten Forscher verarbeiteten die im Mittelmeer nicht vorkommende *Purpura lapillus*, die im Altertum nicht verwertet wurde und vielleicht einen vom antiken Purpur abweichenden Farbstoff produziert. Aus den Untersuchungen von de Negri und Bizio über die Farbstoffe der in Frage kommenden Mittelmeerarten *Murex brandaris* und *Murex trunculus* kann man nicht die Überzeugung gewinnen, daß es diesen Forschern gelungen sei, auch nur einigermaßen reine Substanzen zu isolieren. Immerhin konnten alle genannten Chemiker feststellen, daß die von ihnen untersuchten Produkte eine auffallende Ähnlichkeit mit Indigoblau besaßen, die so weit geht, daß Bizio und de Negri sogar eine Identität annahmen und einen roten Begleitfarbstoff aus *Murex trunculus* und *brandaris* ihr Indigrot (Indirubin) ansprachen. Diese Ansicht ist (ohne nähere experimentelle Begründung) später auch von anderen geteilt, und D. R. Witt hat die Vermutung ausgesprochen, die Färbungen des antiken Purpurs enthielten im wesentlichen Indigoblau, das nur mit einem (weniger echten) roten Farbstoff nuanciert war. (Nach P. Friedländer.)

P. Friedländer⁴⁾ ist es vor kurzem gelungen, unsere Kenntnis des Indigogebietes wesentlich zu erweitern, durch die Entdeckung der schwefelhaltigen Indigos, also besonders durch die Darstellung des Thioindigos, der sich vom gewöhnlichen Indigo dadurch unterscheidet, daß in ihm die Gruppe NH durch Schwefel ersetzt ist. Dieser Thioindigo färbt Wolle oder Baumwolle in einem sehr reinen bläulichen Karmoisin an, eine Färbung, die in ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Licht kaum von irgend einem anderen Farbstoffe überroffen wird.

¹⁾ Compt. rend. 134, 245 (1902). — ²⁾ Ibid. 109, 82 (1891), 111, 307 (1891). — ³⁾ Journ. chem. soc. 35, 589 (1879), 37, 613 (1880). — ⁴⁾ Friedländer, Liebigs Ann. Chem. 351, 390. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1060 (1906).



Thioindigo

Er zeigt ferner in seinem Verhalten verschiedene Analogien mit Indigoblau Sublimierbarkeit, Rülpfenbildung, die von Schund auch an den Farbstoff von *Purpura lapillus* nachgewiesen worden waren. Da endlich Metellier festgestellt war, daß in der Purpurschnecke neben (vielleicht zusammen mit) dem Farbstoff gebenden Substanz auch schwefelhaltige organische Verbindungen produziert werden, hielt Friedländer eine Verwandtschaft antiken Purpurs mit dem „Thioindigo“ nicht für ausgeschlossen und nahm das Studium der Schneckenfarbstoffe wieder auf¹⁾.

Die Untersuchung wird hier erschwert durch die Schwierigkeit der Materialbeschaffung und das Fehlen präparativer Methoden, die auch für große Quantitäten anwendbar sind. Schund präparierte aus *Purpura lapillus* Drüsen, extrahierte mit Alkohol und Äther und gewann den Farbstoff durch Belichtung der Extrakte. Er erhielt aus 400 Schnecken nur 7 mg. De Mezel belichtete die erstirpierten Drüsen, extrahierte nach dem Trocknen und Zerreiben mit Eisessig, fällte den gelösten Farbstoff mit Wasser und brachte ihn durch Schütteln mit Chloroform wieder in Lösung. Das Verfahren erfordert außerordentlich große Mengen Lösungsmittel und gibt gleichfalls nur eine geringe Menge an stark verunreinigtem Farbstoff, weil er in der getrockneten Drüsensubstanz durch koagulierte Mucin oder Eiweiß eingeschlossen wird und sich nur unvollständig extrahieren läßt.

Da Friedländer bemerkte, daß der Farbstoff gegen verdünnte Salzsäure ganz unempfindlich ist, so benutzte er ein auf diese Eigenschaft sich gründendes Verfahren.

Die Drüsen werden möglichst dünn auf reines Filterpapier gestrichen und durch 1/2 stündige Belichtung an der Sonne entwickelt, hierauf digeriert man mit verdünnter Salzsäure (1:1) auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne nimmt den rötlichviolett gefärbten Zellulosebrei mit heißem Wasser auf, nützt auf dem Saugfilter ab und wäscht wiederholt mit heißem Wasser, schließlich mit Alkohol und Äther. Hierdurch gehen bräunliche Zersetzungserzeugnisse, Mucin und Schleimsubstanzen in Lösung und es bleibt fast nur reine Zellulose und Farbstoff zurück. Die Extraktion wird zweckmäßig in einer Soxhletvorrichtung wie bei der Indigoanalyse innerhalb eines Kolbens unter einem Steirrohr befestigt wird, vorgenommen, und zwar mit hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln. Als das bequemste erwies sich bisher Acetylen-tetrachlorid oder Anisol, von letzterem genügen 100 g für 500 Schnecken. Der Farbstoff

¹⁾ Friedländer, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, 116, Abt. IIb, Juni 1907, S. 2.

scheidet sich schon während des Extrahierens allmählich kristallinisch aus dem siedenden Anisol aus und wird nach dem Erkalten filtriert und nochmals aus viel siedendem Nitrobenzol umkristallisiert. Beim Abkühlen scheidet er sich vollständig in Form kupferglänzender berber Kriställchen ab, die unter dem Mikroskop einen völlig einheitlichen Eindruck machen und sich auch bei allen Reaktionen wie ein chemisches Individuum verhalten. Kleine Mengen von leichter löslichen, braun bis braunrot gefärbten Substanzen, die sich aus den (auch nicht mit Salzsäure behandelten) belichteten Drüsen extrahieren lassen, machen durchaus den Eindruck von Zerlegungsprodukten und besitzen kaum Farbstoffnatur, wenn sie auch die Nuance des Purpurs auf der Faser etwas nach braunrot nuancieren und trüben können.

Die obigen Angaben beziehen sich auf die Drüsen der in der nördlichen Adria häufig vorkommenden *Murex brandaris*, deren zerteilmerte Schalen sich zusammen mit denen von *Murex trunculus* noch heute an der Stätte einer antiken Purpurfärberei in Aquileja massenhaft vorfinden.

Friedländer erhielt die Schnecken von der k. k. zoologischen Station in Triest. Es erwies sich sehr bald als notwendig, die Präparation der Drüsen unmittelbar nach dem Fang der Schnecken in Triest vorzunehmen, da diese schon nach einigen Tagen sehr viel weniger Farbstoff produzieren. Die Ausbeute nach obigem Verfahren ist jedenfalls erheblicher gewesen als die von Schund erzielte, doch reichte die (bisher aus 750 Schnecken) erhaltene Menge (etwa 0,15 g) vorläufig erst zur Durchführung einiger qualitativen Reaktionen und die quantitative Analyse steht noch aus.

Der Farbstoff ist in der Kälte unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol, die damit nur eine schwache rotviolette Färbung annehmen. In etwas erheblicheren Mengen wird er mit derselben Farbe aufgenommen von höher siedenden Teerkohlenwasserstoffen (Solventnaphtha), von Petroleumkohlenwasserstoffen vom Siedepunkt etwa 200 bis 230° (mit rosenroter Farbe), von Anisol, Nitrobenzol, Chinolin, Phenol und Anilin mit stark bläulichvioletter Farbe. Aus letzteren Lösungsmitteln scheidet er sich beim Erkalten in kupferglänzenden dunkelvioletten Kriställchen aus, die denen des aus gleichen Lösungsmitteln umkristallisierten Indigblau zum Verwechseln ähnlich sehen. Auch die Färbung der heißen Lösungen ist denen des Indigblau sehr ähnlich, ebenso wie das Absorptionsspektrum, das einen nach Rot hin schärfer abgegrenzten Streifen in Gelb und Orange zeigt. Bei vorsichtigem Erhitzen des trockenen Farbstoffes verdampft er und sublimiert in Kriställchen. Auch die Farbe des rotvioletten Dampfes ist der des Indigodampfes so ähnlich, daß bei oberflächlicher Untersuchung eine Identität beider angenommen werden konnte.

Prägnante Unterschiede sind folgende. Indigblau ist in allen Lösungsmitteln durchgängig leichter löslich als Purpur. Kochendes wasserfreies Pyridin nimmt Indigo mit intensiv blauvioletter Farbe reichlich auf, während es sich auch bei längerem Kochen mit Purpur nur ganz schwach violett färbt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Indigblau in Kälte zunächst gelbgrün, bei kurzem Stehen oder ganz geringem Erwärmen schlägt die Farbe nach

rein Blau um, auf Wasserzusatz entsteht eine klare blaue Lösung der Sulfosäure.

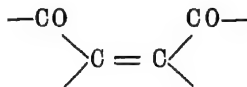
Purpur löst sich unter gleichen Bedingungen in Schwefelsäure nur ganz unbedeutend in der Kälte mit rotvioletter Färbung, bei gelindem Erwärmen mit bräunlichvioletter Farbe, Wasser erzeugt eine rotviolette Fällung anscheinend des ursprünglichen Farbstoffs. Erst mit rauchender Schwefelsäure tritt Sulfurierung ein unter Bildung einer mit blauer Farbe löslichen Sulfosäure, die sich beim Stehen zum Teil in rotvioletten Flocken abscheidet.

Gegen alkalische Reduktionsmittel verhalten sich Indigblau und Purpur sehr ähnlich, indem sie mit alkalischem Hydrosulfit (in kristallisiertem Zustande langsam) mit schwach gelber Farbe in Lösung gehen und eine Kuppe bilden. Aus einer solchen scheidet sich jedoch Indigo in Berührung mit Luft in blauen Häutchen, Purpur in rotvioletten Flocken aus. Zu Färberversuchen reichte die Menge vorläufig nicht aus.

Die qualitative Analyse des Purpurs ergab die Abwesenheit von Schwefel, die Anwesenheit von Stickstoff.

Die vorstehenden, leider noch sehr unvollständigen Beobachtungen genügen, um eine Identität des Purpurs mit Thioindigo sowohl wie mit Indigblau auszuschließen, doch ergibt sich aus ihnen gleichzeitig eine außerordentliche Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten mit beiden Indigofarbstoffen.

Friedländer ist der Ansicht, der Purpurfarbstoff gehöre sehr wahrscheinlich zu einer Gruppe indigoïder Farbstoffe mit dem charakteristischen Atomkomplex

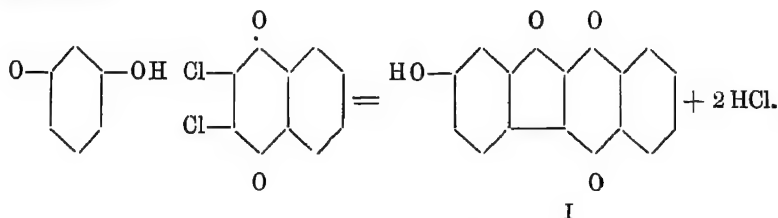


Nachtrag.

Zu Seite 188. Synthese des Brasans.

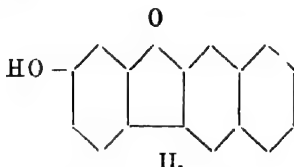
v Kostanecki und Lampe¹⁾ gelang es, die Muttersubstanz des Brasins, das Brasan, synthetisch aus Naphthalin darzustellen.

Liebermann²⁾ hat durch Einwirkung von 2,3-Dichlor- α -Naphthochinon auf Resorcin bei Gegenwart von Natriumäthylat das Anhydro- α -Naphthoinonresorcin I erhalten, welches als das 3-Dry-Brasanchinon aufgefaßt werden kann.



Drangelgelbe, breite Nadeln, sublimierbar, Schmelzp. 230°

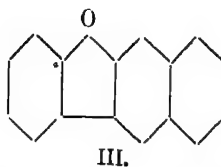
Ebenso wie sich das 3,6',7'-Trioxybrasanchinon zu 3,6',7'-Trioxycascan reduzieren läßt, erhält man auch aus dem Dihybrasanchinon das Dihycascan II beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure



Weißer Kristallchen vom Schmelzp. 255°

Drybrasan sowohl als auch Drybrasanchinon liefern beim Destillieren über Kalkstaub das Brasan III, das sich als vollkommen identisch erwies mit dem Brasan aus Brasilin. Schöne Blättchen aus Alkohol, Schmelzp. 202°.

¹⁾ v Kostanecki und Lampe, Ber d. deutsch. Chem. Ges. 41, 2373 (1908)
²⁾ Liebermann, ibid. 32, 924 (1899)



Es geht aus dieser Synthese hervor, daß Kostanečt und Lloyd
 jenigen Umwandlungsprodukte des Brasillins und Hämatophylins, welche
 Brasanderivate beschrieben haben, richtig formulierten.

¹⁾ v Kostanečt und Lloyd, Ber d deutsch chem. Ges. 36, 219:
 (1903)

Druckfehlerberichtigung.

Auf Seite 6, Zeile 11 von unten, sollte es statt Benzolverbindung
 Benzoylverbindung.

Register.

A.

abies excelsa 158.
cacatedyin 90, 92.
cacatedyin diazobenzolderivat 91.
cacatedyin monoacetyl tetramethyläther 91.
cacatedyin pentaacetyl 90
cacatedyin pentabenzoyl 91.
cacatedyin tetramethyläther 91
caecetin 17, 27
caclacatedin 90
catacin diacetyl 17
cetyl lanifol, Para- 18
cetyl anthragallol 108
cetyl catedin 90
cetyl chlorbarbaloin 133
cetyl chrysophan säureamid 112
cetyl cochenille säure 106
cetyl datiscetin, Tetra- 8
cetyl derivate der Euganthin säure 6
cetyl isietin, Tetra- 71.
cetyl kampferol 26
cetyl morindin 122
cetyl myricetin 37.
cetyl japonarin 46
cetyl cutellarin 30.
cetyl tetramethylhamatogyn 206
cetyl tetramethylhamatogynogin 194
cetyl trimethylbrafilin 206
cetyl trimethyldehydrobrafilin 194
cetyl vitogin 45.
Ärste mittelstein 31
atocarpus integrifolia 92
azie 17
loe 144.
oebitter 136.
oedryin 141, 143
oemodin 129—143
oemodin acetat 138.
oefäure 136

Alot in säure 136.
Alco anthin 141, 143.
Alcin 129—144.
Alonigrin 49, 131.
Alonanthin 143
Amino chrysophan säure 111.
Anhydro bisdifetohydrindon 100.
Anhydro brafilin säure phenylhydraxon 193
Anhydro brafil säure 202, 207, 208
Anhydro euganthin säure 2, 34.
Anhydro trimethylbrafilon 205.
Amis säure 13, 22
Anthracen reihe 106
Anthracumarin 188
Apigenin 10, 13, 17, 44, 54, 62, 64.
Apigenin dimethyläther 13.
Apigenin methylläther 12.
Apigenin monomethyläther 17
Apigetrin 14
Apin 10, 14
Apion säure 16.
Apiose 14, 15
Apio eglucocephloroglucin 15
Arariba 110.
Araroba 110.
Arctostaphylus uva ursi 32
Argemone mexicana 157
Asbarg 23.
Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavonol 70.
Äthoxy-3', 4'-dimethoxyflavanon 70.
Äthyl vanillin säure äthylester 66

B.

Barbaloin 129, 132, 133
Bären traube 32.
Baum wolle 40
Baum woll samen blau 40
Benzo ar säure 158
Benzoyl datiscetin, Tetra- 8.

Benzylidihydroberberin 155.

Berberidinsäure 156

Berberin 151, 155, 157.

Berberinal 153

Berberis aquifolia 157

„ vulgaris 157.

Berberonsäure 156

Bindon 100

Biphenyl-1, 2, 3, 6, 7, 8-hexamethoxy-5, 10-carbonsäuremethylester 170

Biphenyl-2, 3, 6, 7, 8-methoxy-5-carboxymethyl-1-hydro 10-säure 171

Biphenylmethoxy-5, 10-carbonsäure 170

Bixin 217

Bixa orellana 217

Blaupol 32, 215

Blaupolzertrakt 215

Blaupolzfärbstoffe 173

Brajan 188.

Brajanerivate 196

Brajin- α -dehydrotrimethyl 196.

Brajin 175, 185, 198, 213

Brajininsäureadditionsprodukte 213

Brajin 173, 198, 202, 209, 210

Brajinderivate 210, 212.

Brajin- β -acetyldehydrotrimethyl 196

Brajininsäure 180, 193, 209

Brajininsäure, Dihydro- 198.

Brajinintetraacetyl 198.

Brajintrimethyl 180, 184, 190, 191, 200

Brajintrimethyläther 177, 203.

Brajinontrimethyl 200.

Brajininsäure 180, 202.

α -Bromcarmin 97, 98, 104

β -Bromcarmin 97, 98, 104

Bromcarminondicarbonsäureester 103.

Butea frondosa 77.

Buteagummi 77.

Butein 77, 78, 79, 81.

Butin 77, 79, 80, 81.

Butinimethyl 79

C.

Caesalpinia coriaria 158.

Canadin 155

Carminon 101.

Carminoncarbonsäure 101.

Carmininsäure 54, 97, 98, 105.

Cassia Bijuga 109.

Castoreum canadense 153

Catechin 81, 89, 90.

Catechinacetylbisazobenzol 83.

Catechinazobenzol 92.

Catechinmonoacetyltetramethyl 84.

Catechinpentaacetyl 84, 92

Catechinpentaazobenzol 83, 92

Catechintetrazobenzol 83

Catechintetramethyläther 84, 92

Catechontetramethyläther 86, 87

Catechontrimethyläther 84, 86

Catechu 81.

Catellagsäure 171

Chalkon 59, 77

Chaywurzel 106, 128

Chlorbarbaloin 133

Chrysaminsäure 49, 137.

Chryjarobin 110, 116, 118, 139.

Chrysin 54, 61

Chrysophanon 110

Chrysophanhydroanthron 118

Chrysophaninsäure 109—118

Chrysophaninsäurebiacetyl 113

Chrysophaninsäurebisbenzoyl 113

Chrysophaninsäuredimethyläther 114

Chrysophaninsäuremonoacetyl 118

Chrysophaninsäuremonomethyläther 11.

Chrysophenol 113.

Coccinsäure 98

Cocculus palmatus 157.

Cochinille 97, 98

Cochinillesäure 98, 104

Cochinillesäurediketohydrobrunon 101

Cochinillesäuretetramethylester 99, 10

Cochinillesäuretrimethylester 99.

Colpoon compressum 31.

Coptis trifolia 157

Coriampurin 33

Coriaria myrtifolia 33, 158

Corydalin 156

Corydin 156

Cotarnin 153.

Cumaran 85.

Cumarin-3, 4-dioxy 52.

Curcuma tinctoria 218

Curcumin 54, 218

Cyanomacurin 92, 94.

Cyanomacurinacetyl 93.

Cyanomacurinazobenzol 93.

Cyanomacurindenazobenzol 93

Cyanomacurinmethylester 93

D.

Daphne alpina 52.

Daphnetin 52, 53

Daphnetinsäure 53.

Daphnin 52

Datisca cannabina 7

Datiscetin 7

Dattscin 7

Dehydriobrasflinssäurelacton 204
Dehydriobrasflinsäure 181.
Delphinium consolida 23.
" zahl 23
Desoxytrimeethylbrazilon 194, 195
Dhat 77.
Dibiphenylenäthen 164
Dibromcarminoncarbonssäurebimethylester
108.
Dibromcarminsäure 97.
Dibromcarminssäurehydriobromid 97.
Dicarboxydidibromcarminsäure 97.
Dichrylarobin 116
Digitalis purpurea 67
Digitoflavon 67.
Dihydroberberin 153
Dihydrobrasflinssäure 193
Dihydrobrasflinssäurelacton 208, 209.
Dihydrobrasflinsäurelacton 181
Dihydroflavone 60.
Dihydrohamatoglylinssäurelacton 209.
Dihydrotrioglyxanthon 9
Diketohydroindensynthese 98
1, 3-Dimethoxybenzaldehyd 58
Dimethoxybenzochinon 86
Dimethoxycarboxybenzoylamelensäure 192.
Dimethoxycarboxymandelssäure 192
1, 3-Dimethoxyflavanon 61
1, 3-Dimethoxyflavanon, 2, 4- α -tribrom- 61
3, 4-Dimethoxyphenylpropionssäure 207
Dimethoxyphenylsalicylsäure 2
Dimethyltetraoxynaphthacenchinon 105.
Diphenylmethyllolid 171.
Divinyltolen 158.

G.

Gbenholjgrün 221.
Gichentrinde 158
Glagengerbsäure 154
Glagssäure 32, 52, 158, 160, 161, 167
Glagssäurefalsche 165
Gmodin 49, 129, 181, 194, 196.
Gneacetylaponarin 44
Grythrolecanorssäure 96
Grythrolecanorssäure 96.
Eucalyptus macrohyncha 31
Euganthin 1
Euganthinmethylderivate 6
Euganthinsäure 2
Euganthinsäurederivate (Acetyl Benzoyl) 6
Euganthinsäureester 5, 6.
Euganthinsäurefalsche 4
Excoecaria glandulosa 221
Gyrocarin 221

H.

Hiligsäure 222
Hifetin 47, 56, 69.
Hifetobimethylläther 178
Hifetobimethylläthyläther 174
Hlavanone 60, 68
Hlavellagssäure 172
Hlavone 61
Hlavone, Dlime 54
" Salze 52
Hlavonfarbstoffe 10.
Hlavonreihe, Synthese 59
Hlavonol 68.
" , 3, 2', 4'-trioxy- 57
Hlavonolfarbstoffe 21
Hluoren 164, 168.
Hranguelaemodin 48, 134, 136, 138, 140
Hranguelarinbe 134
Hrona Thujae 33
Hufugetin 50
Hufugetindibrom 50
Hufugi 49

I.

Ialangawurzel 21, 73
Ialangin 23, 53, 55, 73
Ialanginmonomethylläther 22, 53
Ialanginmonomethyllätherdiacetyl 22
Ialanginmonomethyllätherdibrom 22, 23
Iallotannin 32, 33
Iallusssäure 162.
Iambircatechu 89
Iara 145
Ielbbeere 84
Ielaufohydroellagssäure 163.
Ielufioheptonssäure 19.
d-Ielufioseapigenin 14
Ielufiosecarbonssäure 19
Ielyturonssäure 2.
Ielssypetin 40, 41
Ielssypetinfalsche 41
Ielssypium herbaceum 40
Ielranatwurzel 168.

J.

Jhamatein 215.
Jhamatoglylin 173, 178, 182, 189, 209, 214.
Jhamatoglylinderivate 214.
Jhamatoglylinssäure 204
Jhamatoglylintetramethylläther 176, 178, 189
Jhamatoglylintetramethylläther 176, 182
Jhamatoxylon campechianum 32
Jhemipinsäure 201
m-Jhemipinsäure 178, 180, 192.

Heptoglycinsäure 21
 Hegabenzoylcarminsäure 97.
 Heptaerythryphenylenteton 164
 Homometaloin 183.
 Homovitegin 46
 Hydrastin 152
 Hydrastinin 158
 Hydrastis canadensis 157
 Hydrindochromanederivate 207
 Hydroaloetinsäure 137
 Hydrochrysammid 137.
 Hydrotagarinnomonemethyläther 107

J.

Jacaranda ovalifolia 221
 Jacarandin 221, 223
 Jachholz 92.
 Jachwood 92
 Japonsäure 88, 92.
 Jeffersonia diphylla 157.
 Jindandiol 186.
 Jindanglycol 186.
 Jindenrelhe, Farbstoffe 97
 Jindican 146, 148
 Jindigo 25, 145.
 Indigofera arrecta 25, 149.
 " leptostachya 147
 " sumatrana 147
 " "
 Jindigotin 145, 148, 150
 Jindirubin 148, 151.
 Jindisch-Gelb 1.
 Jindol 149
 Jindogyl 146, 149, 151
 Jindogylbraun 149
 Jindverbindungen der Euazanthinsäureester: 5
 Jindatse 147
 Jindatin 148, 151.
 Isatis tinctoria 146
 Jindbarbaloin 132, 133
 Jindbrafslein 210, 216.
 Jindoeuzanthinsäure 3
 Jindohämatoxin 216.
 Jindorhammetin 23, 56.
 Jindovaleriansäure 16

K.

Kantala 219
 Kampferid 21, 55
 Kampferidbiacetyl 22
 Kampferidbiäthyläther 22
 Kampferidbibenzoyl 22
 Kampferidmethylderivate 22.
 Kampferidmonofaluminal 53
 Kampferidtriäthyl 22

Kampferidtribenzoyl 22
 Kampferitrin 26.
 Kampferol 21, 23, 25, 27, 29, 55, 71, 7
 Kampferolglycosid 25
 Kampferoltetraäthyl 24, 26.
 Kautsch 17.
 Klee 32

L.

Lebensbaum 33
 Lecanorsäure 95.
 Leucomaclurinpentamethyläther 86.
 Lonchocarpus cyaneosens 145
 Lotoflavin 18, 19, 56.
 Lotoflavinaethyltrimethyl 19
 Lotoflavintetraäthyl 18
 Lotoflavintrimethyläther 18
 Lotus arabicus 17
 Lotusin 18, 20
 Lotusinsäure 19, 21.
 Luteolin 47, 55, 61, 65, 67
 Luteolinmonomethyläther 11.
 Luteolintrimethyläther 11.

M.

Malotus philippensis 219.
 Maltosecarbonsäure 21
 Mang-Roubou 119
 Menispermum canadense 157.
 m-Metonin 192
 Metellagläure 172.
 Methoxyhalogarin 108.
 Methoxycarboxyphenoxymilchsäure 193
 Methoxy-2-chlorbenzoesäure 2
 Methoxyessigsäure-2 carboxyl-5 201
 Methoxyflavanon 72
 Methoxyflavanon, 1, 3, 4'-Tri- 72
 " Jindnitroso- 72
 " Tetra- 67
 " Tribrom- 67
 " 1, 3, 3' 4'-Tetra- 74
 " 1, 3, 2', 4'-Tetra- 75.
 Methoxyflavenol, 1, 3, 4'-Tri- 72
 Methoxyhämatoxylon, Tetra- 191
 Methoxypurpuroanthin 108
 p-Methoxyalicylsäure 177, 190, 192
 Methylin 13
 Methylinoxychrysin 132
 Methylnmethoxybifetohydrindondicarbon-
 methylester 99
 Methylnmethoxybifetohydrindondicarbon-
 säureester 99
 Methylnataloemobin 152
 Methylnreisorcineffigsäure 177

Morin 24, 36, 55, 75
 Morindaarten, Farbstoffe 119
 Morinda citrifolia 119, 121, 146
 " umbellata 128
 Morindon 119, 120, 124, 146
 Morindontriaceyl 125
 Morindontrimethyläther 126
 Morindin 119, 121, 123, 127
 Morindunnonacetyl 122
 Morintrimethyläther 76
 Muregarten 224
 Murex brandaris 225.
 " trunculus 225.
 Myrica nagi 37.
 " yale 37
 Myricetin 20, 32, 33, 37, 56.
 Myricetinäthyläther 38
 Myricetinglucosid 38
 Myricetrin 38.
 Myricolorin 31.

N.

Nataloemodin 133
 Nataloin 133.
 Nigrin 49
 Nitroapigenin 14
 " , Mono- 14
 " , Tetra- 44
 " , Tri- 18
 Nitrocatechontrimethyläther 87
 Nitroemodin 186
 6-Nitrohomoveratrol 190, 192
 Nitromethoxygalicylsäure 191.
 Nitro-β-trimethylbrazilonoxum 194
 Nitrotrimethylbrazilon 194.
 Nitroveratrumsäure 87.

O.

Oldenlandia umbellata 106
 o-Dianisäure 192
 Orlean 217
 Orseille 95, 96.
 Oxyritrin 31.
 Oxyanthradinon 106
 Oxyapinmethylläther 11.
 Oxyberberin 153.
 Oxybrazan, Tetra- 169
 Oxychalon 69, 94
 3-Oxychromon 174
 3-Oxychromonol 174
 2-Oxy-4-äthoxy-3, 4-dimethylchalon 69
 2-Oxy-4', 6'-dimethoxychalon 73
 2-Oxy-4', 6', 3, 4-tetramethoxychalon 74
 2-Oxy-4', 6', 2, 4-tetramethoxychalon 75

Oxyflavenol, 1, 3-Di- 73.
 " 3, 8', 4'-Tri- 71.
 " 1, 3, 4'-Tri- 73.
 " 1, 3, 2', 4'-Tetra- 76.
 Oxyflavon, 1, 3, 4-Triox- 10.
 Oxyethylerythrose 16
 Oxytrimethylbrazellin 196
 Oxytris-carminonmethylestercarbonäure 104
 Oxytrisbifetohydrindon 103, 104.

P.

Päonol 58
 Pareira brava 157
 Parmelia parietina 108
 Peterfilienkraut 10
 α-Phenyl-γ-pyron 30.
 Phloracetophenontrimethyläther 65.
 Pikroerythrin 96
 Piperonylsäureäthylester 65
 Pistacia lentiscus 37
 Polydromsäure 136.
 Polygonum tinctorium 25, 146.
 Prunus spinosa 29
 Pterocarpus indicus 219
 " santalinus 219
 Pula 77.
 Puriri 44.
 Purpur 227
 Purpura lapillus 225
 Purpurarten 224
 Purpurglykolsäure 31
 Purpurglukose 224
 Pyronfarbstoffe 1

Q.

Quercetagenin 220
 Quercetin 20, 23, 29, 33, 35, 55, 74
 Quercetinacetyl 32
 Quercetinbrom 32
 Quercetinglykosid 17, 31
 Quercitrol 150

R.

Rafacetophenon 79
 Rafomarin 57
 Rhabarber 109
 Rhabarberbitter 109
 Rhabarberärythronsäure 139
 Rhabarberemodin 140.
 Rhabarbergelb 109
 Rhabarbertrichome 108
 Rhamnazin 34, 36, 55
 Rhannetin 35, 36, 55.

Rhamnocatharin 8.
 Rhamnocaryllin 47.
 Rhamnocitrin 47, 89
 Rhamnoemodin 48
 Rhamnolutin 9, 46
 Rhamnonigrin 48, 49.
 Rhamnus cathartica 8, 46, 49
 Rhapenthein 111.
 Rhapentigenin 111
 Rhein 109, 129, 141
 Rheocaryllin 116
 Rheumarten 109
 Rheumidin 109.
 Rheumnin 109.
 Rheum officinale Baill 109
 Rheum Rhabonticum 111
 Rhus coriaria 37
 " cotinus 33
 " metopium 33, 37
 Robinia pseudacacia 17.
 Robinin 17, 27
 Roccolla cacticola 95.
 " fruticosa 95
 " fucoformis 95.
 " montana 95.
 " peruensis 95.
 " tinctoria 95.
 Rotholzfärbstoffe 173
 Rottleria tinctoria 219
 Rottlerin 129, 131, 219
 Ruberythrinäure 119, 120
 Rufen 188
 Rufindan 186
 Rufoxydroellagjaure 163.
 Rumegarten 109.
 Rumex nepalensis 118
 Runtcin 118

C.

Sandelholz 219
 Santalin 219
 Saponarin 44, 46.
 Saponaria officinalis 42.
 Saponarin 42, 43
 Schwarzborn 29.
 Scutellarein 29, 30
 Scutellaria altissima 29.
 Scutellarin 29.
 Seifenkraut 42
 Soranji 119, 146
 Sinschelmohn 157.

T.

Tagetes patulus 220.
 Tannin 162
 Tetraacetylbraßlin 206
 Tetrahydrobenzberin 155
 Tetramethylhamatoglycin 194, 195
 Tetranitrochrysozin 187.
 Tetranitrochrysophanäure 111
 Thioindigotin 226
 Thuja occidentalis 33.
 Thujegenin 34.
 Thujetin 33, 34
 Thujetinäure 34.
 Thujin 33, 34.
 Trifolium repens 32
 3, 2', 3'-Trimethoxyrußfenol 186.
 3, 3', 4'-Trimethoxyrußfenol 187
 3, 2', 3'-Trimethoxyrußfenol 187
 Trimethylbraßlin 175.
 Trimethylbraßlin 176, 187, 193, 195,
 199, 201, 205.
 Trimethylbraßlin, β -Dihydro- 199.
 Trimethylbraßlin, Nitrohydroxydihydro-
 205
 2, 4, 6-Trimethoxy-3', 4'-methylendiog-
 benzolacetophenon 65.
 Trioxyflavon 68.
 3, 3', 4'-Trioxyrußfenol 187
 Trijacobenzolpfloroglucin 23

B.

Beilchen 31.
 Ventilago madraspatana 128.
 Beratrimaldehyd 86, 206
 Beratiumäure 85, 91
 Beratiumsäureäthylester 66.
 Beratiumsäure, Nitro- 87.
 Viola odorata 32.
 Violaquercitin 31.
 Viola tricolor var. arvensis 31.
 Vitex littoralis 43
 Vitexin 42, 43, 45

B.

Waid 146
 Wegeboden 8.

X.

Xanthon 1
 Xanthorrhiza aquifolia 157

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Fabrikation chemischer Produkte

aus tierischen Abfällen:

Phosphorfabrikation, Leimfabrikation, Fabrikation des Blutlaugensalzes, des Parisser und Berliner Blau, der Ammoniaksalze, des Salmiakgeistes.

Von Dr. Hugo Fleck.

Zweite Auflage. Mit 45 Holzstichen gr 8 geh Preis 3,20 M

Die Teerfarbstoffe.

Begonnen von

Dr. P. A. Bolley und Dr. Emil Kopp,

weiland Professoren am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

Fortgesetzt unter Mitwirkung von

Dr. R. Gnehm,

Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

von Dr. Richard Meyer,

Professor an der Herzoglichen technischen Hochschule in Braunschweig

Drei Teile. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. I. Teil 10 M,

II. Teil 15 M, III. Teil 15 M; in 3 Bänden geb. 43 M

Ultramarin.

Von Dr. Reinhold Hoffmann.

Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 4 M, geb. 5 M

Die Anilinfarben und ihre Fabrikation

von Dr. K. Heumann,

weiland Professor am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich

Erster Teil Triphenylmethan-Farbstoffe. Mit 42 eingedruckten Holzstichen. gr. 8 geh. Preis 20 M

weiter Teil. Nach des Verfassers Tode fortgesetzt und herausgegeben von Prof Dr. Paul Friedlaender. gr. 8 geh. Preis 20 M

Dritter Teil Nach des Verfassers Tode fortgesetzt und herausgegeben von Prof. Dr Paul Friedlaender. gr. 8. geh.

Erste Hälfte. Preis 20 M — Zweite Hälfte. Preis 24 M

Vierter Teil. Herausgegeben von Prof Dr. Gustav Schulz. gr. 8. geh.

Erste Hälfte. Preis 30 M — Zweite Hälfte. Preis 20 M und 2 Abtheilung. Preis geh. 50 M, geb 56 M

Verlangen Sie ausführlichen Prospekt kostenlos. ::

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Chemie der natürlichen Farbstoffe.

Von

Dr. Hans Rupe,

Privatdozent an der Universität Basel

Erster Teil.

Gr 8. Preis geheftet M 8,—, gebunden M 9,—

~~~~~

**Die Chemische Industrie:** Die endgültige Ausgestaltung der Chemie der künstlichen Farbstoffe gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Forschung. Nur nachdem diese Aufgabe gelöst sein wird, wird sich definitiv das Anwendungsgebiet der natürlichen und künstlichen Farbstoffe abgrenzen lassen. Herr Dr. Rupe hat durch Veröffentlichung seines Werkes eine sehr wesentliche Beihilfe zur Erreichung des erstrebten Zieles geschaffen, denn seine übersichtliche und klare Zusammenstellung wird ohne Zweifel einen Antrieb zur weiteren Durchforschung dieses verwickelten Gebietes geben. Wir begrüßen in dem Buche eine wichtige Bereicherung unserer monographischen Literatur und sind der Ansicht, daß dasselbe in keiner wohlgeordneten chemischen Bibliothek wird fehlen dürfen.

**Naturwissenschaftl. Rundschau . .** Das Werk des Herrn Rupe wird daher allen denen willkommen sein, welche sich mit den natürlichen Farbstoffen eingehender zu beschäftigen wünschen. Sein Studium ist gerade deshalb besonders lohnend und interessant, weil durch die Untersuchungen der letzten Jahre der Gegenstand, welcher früher einen vorwiegend deskriptiven Charakter hatte, in den sicheren Boden der Strukturtheorie verpflanzt worden ist.

Verlangen Sie ausführlichen Prospekt kostenlos.